ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

146. BAND, 6. HEFT

MIT 9 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben März 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

W. A. Plotnikow und *W. A. Kikez*, Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3-KBr$ in Äthylenbromid. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 2. 30.)

W. A. Plotnikow und *Sophie Jakubson*, Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3-KBr$ in Toluol und Xylol. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 2. 30.)

Z. W. Wolkowa, Ein Beitrag zur inneren Reibung und Diffusion in Glycerin-Wassergemischen. II. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 2. 30.)

Nathaniel Thon, Zur Frage der Einheitlichkeit des elektrokinetischen Potentials. (Eingegangen am 30. 1. 30.)

G. Ettisch und *A. Zwanzig*, Über Variabilität des elektrokinetischen Potentialsprungs. Vorläufige Mitteilung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 2. 30.)

Arne Ölander, Weitere Bemerkungen über die Brombernsteinsäure. (Antwort an Wanda Wyczałkowska.) (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 25. 2. 30.)

W. Heuse, Molvolumen von Kohlenwasserstoffen und einigen anderen Verbindungen bei tiefer Temperatur. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 26. 2. 30.)

Werner Fischer und *Wilhelm Klemm*, Darstellung der für die vorhergehende Arbeit gebrauchten Präparate und Daten zu ihrer Charakterisierung. (Eingegangen am 26. 2. 30.)

W. Heuse, Dilatometrische Beobachtung des Umwandlungspunktes des Methans. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 2. 30.)

Kurt Peters und *Kurt Weil*, Adsorptionsversuche mit schweren Edelgasen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 3. 30.)

A. Hantzsch und *W. Kröber*, Über die Salzbildung des Acetessigesters und Acetylacetons. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 3. 30.)

Isotherme Bestimmung kleiner positiver Wärmetönungen.

Von

Albert Wassermann.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 1. 30.)

Es wird ein Calorimeter beschrieben und geeicht, mit dem Versuche in den drei folgenden Mitteilungen ausgeführt wurden.

1. Eine Anzahl von Forschern[1]) haben auf die Vorteile der isothermen Calorimetrie hingewiesen. Wenn man von der Temperatur einer schmelzenden Substanz [BUNSENsches Eiscalorimeter und seine Modifikationen[2])] unabhängig zu sein wünscht, kann die Bestimmung negativer Reaktionswärmen in einfacher Weise durch Zuführung JOULEscher Wärme erfolgen[3]). Dabei ist man durch Regulierung von Zeit, Stromstärke, Spannung und Widerstand in ziemlich weitem Bereich unabhängig von der Anzahl der zu kompensierenden Calorien.

H. v. WARTENBERG[4]) und B. LERNER-STEINBERG[5]) haben die negative Verdünnungswärme einer konzentrierten Ammonnitratlösung bei 18° bis 25° für die isotherme Bestimmung positiver Wärmetönungen benutzt, und zwar wurden 1000 bis 3000 cal kompensiert. In dieser Notiz wird beschrieben, wie v. WARTENBERGs Methode auch zur Bestimmung wesentlich kleinerer Wärmemengen verwendet werden kann. Die erreichte Genauigkeit ist abhängig von der Grösse der Wärmetönung.

Zu bestimmende Wärmetönung in cal	Genauigkeit[6]) in ‰	
1000—3000	1—2	v. WARTENBERG u. LERNER-STEINBERG
≧ 200	2	WASSERMANN
100—150	3	WASSERMANN
60—80	5—6	WASSERMANN

[1]) M. D'ARSONVAL, C. r. **89**, 445. 1879. E. MATHIAS, J. Physique Rad. **9**, 449. 1890. F. HABER, S. TAMARU und L. W. OEHOLM, Z. Elektrochem. **21**, 207. 1914. H. KLINKHARD, Z. Elektrochem. **32**, 534. 1926. Ann. Physik **84**, 167. 1927. [2]) Siehe z. B. H. SACHSE, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 94. 1929. Dort auch weitere Literatur. [3]) N. BRÖNSTED, Z. physikal. Ch. **56**, 663. 1906. BERENGER-CALVET, J. Chim. physique **24**, 325. 1927. A. MAGNUS und F. OPPENHEIMER, Z. anorg. Ch. **168**, 305. 1928. W. A. ROTH u. C. EYMANN, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 330. 1929. [4]) H. v. WARTENBERG, Z. physikal. Ch. **122**, 113. 1926. [5]) B. LERNER-STEINBERG, Z. physikal. Ch. **122**, 121. 1926. [6]) Bei einer Reaktionsdauer nicht grösser als 10 Minuten.

2. Fig. 1 stellt eine schematische Abbildung des verwendeten Calorimeters dar. 1, 1′ ist ein dünnwandiger Silberbecher[1]) (Fassungsvermögen von 250 cm³), 2, 2′ ein etwa 600 cm³ fassendes Gefäss, ebenfalls aus Silber[1]), in dem sich die zu bestimmende positive Wärmemenge entwickelt. In 1, 1′ wird aus dem Gefäss 3[2]) die konzentrierte

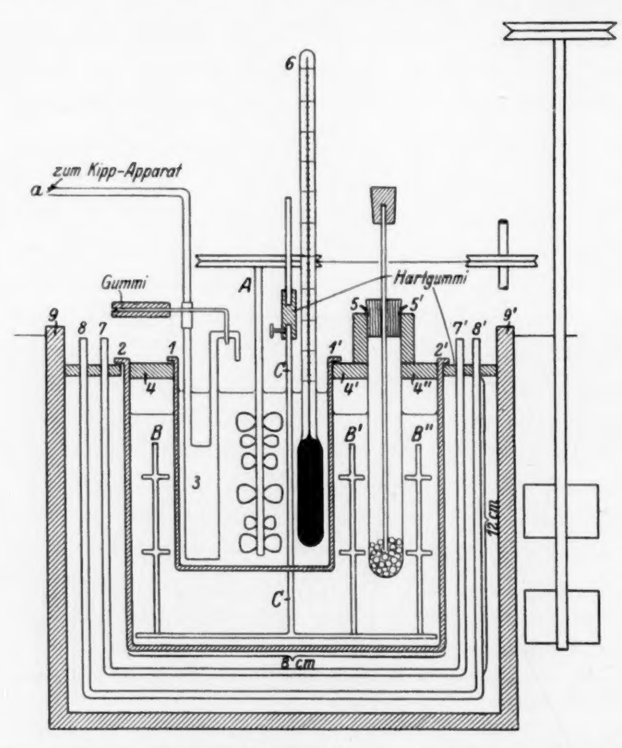


Fig. 1. Schematische Abbildung des verwendeten Calorimeters.

Ammoniumnitratlösung eingetropft. Die Rührung erfolgte im inneren Calorimeter (1, 1′) durch einen Propellerrührer aus Glas *A*[3]), im äusseren Calorimeter (2, 2′) durch einen sich auf- und abbewegenden Hubrührer aus Silberblech[1]) *B*, *B*′, *B*″. 2, 2′ ist durch einen lackierten Holzdeckel 4, 4′, 4″ abgeschlossen, in dem sich Bohrungen für 1, 1′ für

[1]) Feinsilber mit Gold gelötet. Gewicht 130 g. [2]) Dünnwandiges Jenaer-Glas. Fassungsvermögen 15 g Ammonnitratlösung. [3]) Die Form des Rührers entsprach den Angaben von W. A. Roth (Z. physikal. Ch. **110**, 57. 1924). Vgl. auch W. A. Roth, H. Ginsberg und R. Lassé, Z. Elektrochem. **30**, 417. 1924.

die Vertikalstange C des Hubrührers und für das dünnwandige Reagensglas 5, 5′ befinden. In 1, 1′ taucht ausserdem das BECKMANN-Thermometer 6 ein[1]). Zum Schutz gegen Wärmeaustausch und Strahlung hängt 2, 2′ in zwei konzentrischen Gefässen 7, 7′ und 8, 8′ aus dünnwandigem poliertem Nickelblech. 8, 8′ befindet sich in einer dicken Kupferhülse 9, 9′; das ganze Calorimeter, steht in einem etwa 50 Liter fassenden Wasserthermostaten, dessen Temperatur elektrisch reguliert werden kann.

Der Gang eines Versuchs soll z. B. an der Bestimmung der Lösungswärme des Lithiumchlorids geschildert werden.

Zunächst wird das Wasser (250 bis 300 cm³) in 2, 2′ eingewogen, der Rührer B hineingestellt und der Deckel 4 aufgesetzt. Das Reagens-

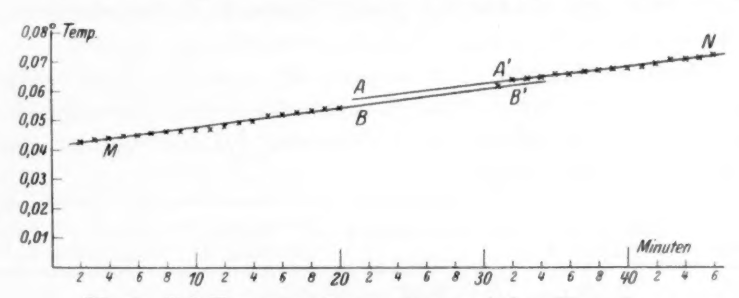


Fig. 2. Zeit-Temperaturkurve eines typischen Versuchs.

glas 5, 5′ enthält das zu lösende $LiCl$. Nun werden 150 bis 200 cm³ Wasser in 1, 1′ eingewogen, der Silberbecher in die Bohrung des Deckels 4 eingesetzt und Thermometer, Ammonnitratgefäss 3 und Rührer A montiert. Nach Temperaturausgleich wird das Gefäss 5, 5′ durchstossen und Ammonnitrat aus 3 in 1, 1′ gedrückt. Am Ende und zu Beginn jedes Versuchs wurde die absolute Temperatur mit einem reichsamtlich geeichten Thermometer bestimmt.

3. In Fig. 2 ist die Zeit-Temperaturkurve eines typischen Versuchs wiedergegeben. Bei Minute 20 beginnt die Reaktion, bei Minute 32 war der Gang wieder konstant. Die Geraden MB und $A'N$ sind gegeneinander geneigt, der Winkel ist aber um so kleiner, je kleiner AB bzw. $A'B'$. Nach kurzer Übung beträgt $\frac{AB + A'B'}{2}$ nur

[1]) Ein Präzisionsinstrument von M. Tischer, Ilmenau. Die Kalibrierung erfolgt nach F. KOHLRAUSCH (Lehrbuch der praktischen Physik, 13. Aufl., S. 139). Ablesegenauigkeit mit Fernrohr und Lampe 0·0005°. Klopfung von Hand.

einige Tausendstel Grad. Will man erreichen, dass dann $AB = A'B'$ $\pm$ 0·0005° bis 0·001° wird, so muss die Rührung sehr gleichmässig laufen. Es wurde deshalb die von E. LANGE und E. SCHWARZ[1]) angegebene „Pufferschaltung" verwendet. Der Rührmotor (24-Volt-Gleichstrommotor) war gekoppelt mit einem Gleichstrom von 96 Volt[2]). Ein grosses Schwungrad wurde gleichzeitig mit dem Rührer betrieben. Es zeigte sich indessen in zahlreichen Vorversuchen, dass trotzdem Werte für $AB - A'B' > 0{\cdot}001°$ erhalten wurden, wenn nicht der Gang der Vorperiode kleiner als 0·002° bis 0·003°/Min. war[3]).

Die Temperaturschwankungen während der Kompensation (B bis A') betragen nach einiger Übung nur einige Hundertstel Grad. Die „spezifische Gangänderung" des Calorimeters war 0·006° bis 0·007°. Auch der Fehler, der durch Temperaturschwankungen von $\pm$ 0·1° bewirkt wird, könnte deshalb vernachlässigt werden.

4. Solange AB bzw. $A'B'$ ungleich 0[4]), muss der Wasserwert des gesamten Systems bekannt sein[5]). Die erforderliche Genauigkeit des Wasserwerts hängt ab von der Grösse von AB und von der Anzahl der kompensierten Calorien.

cal kompensiert	Angestrebte Genauigkeit in ‰	AB in Grad	Notwendige Genauigkeit für die Bestimmung des Wasserwerts in %
200	2	0·001	7
100	3	0·001	5
60	5	0·001	2

Es ist ersichtlich, dass für Wärmetönungen >100 cal der Wasserwert additiv geschätzt werden kann, für ein $AB > 0{\cdot}01°$ und für Wärmemengen < 100 cal wurde durch Zuführung elektrischer Energie und Beobachtung der Temperaturerhöhung der Wasserwert in der üblichen Weise bestimmt[6]).

5. Bevor die von B. LERNER-STEINBERG ermittelte Verdünnungswärme des Ammonnitrats zur Berechnung positiver Wärmetönungen

[1]) E. LANGE und E. SCHWARZ, Z. physikal. Ch. **133**, 129. 1928, und zwar S. 133. [2]) Beide Ströme kamen von einer wenig benutzten Akkumulatorenbatterie des Instituts. [3]) Während der Dauer eines Versuchs war die Aussentemperatur auf etwa 0·05° konstant. [4]) Aus der Spitze b des Gefässes 3 (Fig. 1) konnten Tropfen von 0·005 g abgelassen werden. [5]) Das leere Calorimeter entspricht etwa 20 cal/Grad. Bei einer Füllung mit 180 + 300 cm³ H_2O und 15 g Ammonnitratlösung beträgt der Wasserwert des gesamten Systems etwas mehr als 500 cal/Grad. [6]) Über die Korrektur wegen Wärmeaustausch mit der Umgebung siehe z. B. W. A. ROTH (Lieb. Ann. **407**, 112. 1915) und ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden II (2), S. 1645ff.

verwendet werden konnte, mussten wir uns informieren über die Grösse des „Leereffekts" beim Eintropfen der Ammonnitratlösung unter den Bedingungen unserer Versuche. Zu diesem Zweck wurde Wasser in Wasser und verdünnte Salzlösung in eine gleichkonzentrierte Lösung gedrückt[1]). Um von der Aussentemperatur unabhängig zu werden, wurde bei allen folgenden Versuchen nicht bei konstanter Temperatur gearbeitet, sondern die Calorimetertemperatur lag immer 0·3° bis 0·5° über Zimmertemperatur[2]). Unter diesen Bedingungen (Fig. 3) ist das Eintropfen stets mit einer Temperaturerhöhung verbunden. Damit dieser Fehler (bei 200 cal etwa $5^0/_{00}$) für alle noch auszuführenden Bestimmungen möglichst vermieden wird, wurde die scheinbare Verdünnungswärme des Ammonnitrats durch Kompensation elektrisch zugeführter Energie frisch bestimmt.

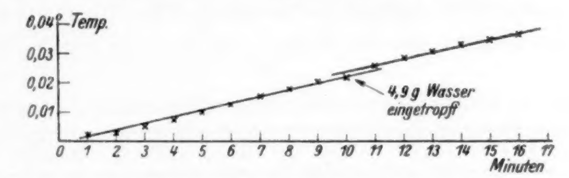


Fig. 3. „Leereffekt" des Eintropfens. Wasser in Wasser.

Als Heizkörper verwendeten wir den nach E. Lange und E. Schwarz[3]) konstruierten Glaskapillarheizer. Ebensogut bewährte sich ein 40 cm langer, 0·1 mm dicker Konstantandraht, der an beiden Enden an einen dicken Kupferdraht angelötet war und mehrfach mit dem von F. Ebel und E. Bretscher[4]) empfohlenen Dukolack überzogen wurde. Die in eine entsprechende Form gebrachten Heizkörper wurden an Stelle des Reagensglases 5, 5′ in das Calorimeter eingeführt. Der Widerstand wurde vor und nach jeder Messung bestimmt und war innerhalb $0{\cdot}05^0/_{00}$ konstant[5]). Die Schaltungsanordnung zur Messung der Spannung des Heizstromes erfolgte nach den

---

[1]) Um dabei eine Temperaturänderung des Calorimeters möglichst zu vermeiden, wurde die Luft, bevor sie in das Rohr *a* des Gefässes 3 gelangte, durch ein im Wasserthermostaten befindliches Spiralrohr gedrückt. [2]) Da die Rührwärme einen positiven Gang bewirkt, wird dieser verkleinert, wenn die Calorimeterteme peratur etwas höher ist als die Aussentemperatur. [3]) E. Lange und E. Schwarz, loc. cit. [4]) F. Ebel und E. Bretscher, Helv. chim. Acta **12**, 450. 1929, und zwar S. 460. [5]) Die Isolation wurde zunächst in bekannter Weise mit dem Telephon geprüft, dann aber auch durch Messung in Leitfähigkeitswasser und einer konzentrierten Salzlösung.

Angaben von W. P. White[1]). Es wurde $^1/_7$ oder $^1/_8$ des Heizstromes von zwei Edelmannschen Präzisionsrheostaten (zusammen 2220 Ω) abgezweigt und gegen ein reichsamtlich geeichtes Normalelement kompensiert. Nullinstrument war ein raschschwingendes Spiegelgalvanometer. Die Zeitmessung erfolgte auf 0·3‰ genau mit einer geeichten Stoppuhr der Eidgenössischen Sternwarte Zürich.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Der Heizdraht hatte einen Widerstand von 11·68 Ω. Im Aussencalorimeter befanden sich immer 240·0 g Wasser, im Innencalorimeter 170·0 g. Der Wasserwert[2]) von Versuch Nr. 1, 2 und 3 wurde durch elektrische Aufheizung bestimmt: 445·3, 453·8 und 449·5 cal/Grad. Für alle übrigen Versuche wurde ein Wert von 450 cal/Grad verwendet.

Die konzentrierte Ammonnitratlösung (aus einem analysenreinen Präparat von Merck) war 64·00%.

Tabelle 1. Scheinbare Verdünnungswärme des Ammonnitrats.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1·71	18·21	0·0000	2·913	4·093	180·0	61·69	2120	2120
2	2·15	18·40	− 0·0085	3·663	4·057	240·0	76·94	2103	2109
3	2·95	18·86	0·0000	5·009	4·118	300·0	104·1	2074	2090
4	3·71	19·01	+ 0·0105	6·303	4·158	351·0	128.9	2045	2064
5	4·29	18·29	− 0·004	7·284	6·230	190·0	149·1	2050	2052
6	4·42	18·34	+ 0·0025	7·511	4·207	420·0	153·2	2042	2045
7	4·71	18·51	− 0·021	8·004	4·187	480·0	162·6	2032	2038
8	5·30	19·08	− 0·014	9·010	6·171	240·0	180·8	2006	2025
9	5·39	18·24	− 0·008	9·168	6·185	240·0	184·7	2020	2021
10	6·18	18·25	− 0.002	10·50	6·176	270·0	209·8	2001	2002
11	6·99	18·34	− 0·0045	11·89	6·220	300·0	235·5	1981	1984
12	7·05	18·35	+ 0·005	11·98	6·186	300·0	236·7	1979	1982

In Spalte 1 der Tabelle 1 stehen die Nummern der Versuche, in Spalte 2 die Konzentration der entstandenen verdünnteren Ammonnitratlösung in 100 a/w (a = g konzentrierte Lösung, w = 170·0 g). In Spalte 3 findet man die Calorimetertemperatur in Grad Celsius, in Spalte 4 die Grösse von $\left(\frac{AB + A'B'}{2}\right)$ (Fig. 2) in Grad Celsius. Spalte 5 enthält die Gramm konzentrierter Ammonnitratlösung, die zur Kompensation verbraucht wurden, Spalte 6 die Spannung des

[1]) W. P. White, The Modern Calorimeter, S. 134. New-York 1928. Vgl. auch W. A. Roth und C. Eymann, loc. cit. [2]) Wasserwerte durchaus unabhängig vom Zeitpunkt des Abstreichens der Nachperiode.

Heizstromes in Volt[1]), Spalte 7 die Heizdauer in Sekunden, Spalte 8 die Verdünnungswärme der 64·00% igen Ammonnitratlösung in kleinen Calorien pro so viel Gramm, als Spalte 5 angibt, und schliesslich Spalte 9 die Verdünnungswärme in kleinen Calorien pro 100 g einer 64·00% igen Lösung, für die in Spalte 2 und 3 angegebenen Endkonzentrationen und Temperaturen.

In Spalte 10 wurden die Werte von Spalte 9 auf 18·2° umgerechnet, wobei die von v. Wartenberg und Lerner-Steinberg bestimmten Temperaturkoeffizienten benutzt wurden[2]). In Fig. 4 sind die Zahlen der Spalte 10 auf die Ordinate, die Konzentrationsangaben

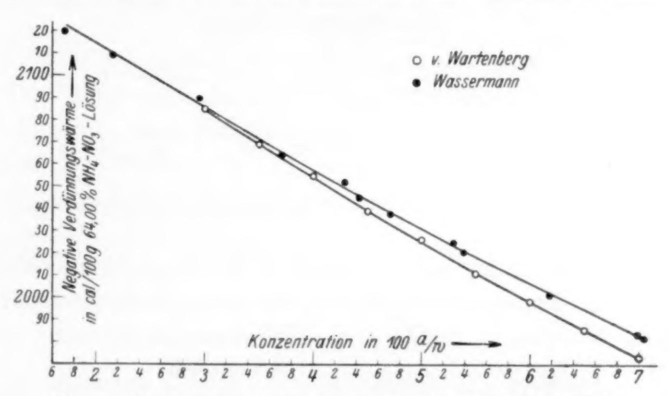


Fig. 4. Verdünnungswärme des Ammonnitrats bei 18·2°.

der Spalte 2 auf die Abszisse aufgetragen. Zum Vergleich wurden auch die Zahlen von H. v. Wartenberg und B. Lerner-Steinberg eingezeichnet.

7. Zur weiteren Kalibrierung des Calorimeters wurde die Lösungswärme des Lithiumchlorids in Wasser bestimmt und verglichen mit den Werten von E. Lange und F. Dürr[3]).

Reines $LiCl$ wurde nach den Angaben der Autoren aus Kahlbaumschem Li_2CO_3 dargestellt. Um wasserfreie Salzperlen zu erhalten, wurde wie folgt verfahren. Das gepulverte und vorgetrocknete Salz befand sich in einem evakuierten Reagensglas aus Kristall-Quarz und wurde durch einen Heizstrom gerade zum Schmelzen gebracht. Wassertröpfchen im oberen Teil wurden durch eine angewärmte Kachel ver-

---

[1]) Wurde alle 30 Sekunden abgelesen. Über das Mittelnehmen vgl. z. B. W. P. White, loc. cit. [2]) Der Temperaturkoeffizient von Versuch Nr. 2 wurde extrapoliert. [3]) E. Lange und F. Dürr, Z. physikal. Ch. **121**, 361. 1926.

trieben. Man liess im Vakuum erkalten und wiederholte den Vorgang bis zur Gewichtskonstanz. Durch Auskippen[1]) der Schmelze in einen Porzellantiegel[2]) erhielt man die Perlen in der gewünschten Grösse. Es wurde jeweils sofort in das dünnwandige Reagensglas 5, 5′ eingewogen. Das Durchstossen des Reagensglases erfolgte durch einen unten zugespitzten Glasstab, der luftdicht in einem Gummistopfen bewegbar war.

Ein „Leereffekt“ beim Durchstossen konnte nicht beobachtet werden. Fig. 5 zeigt eine Zeit-Temperaturkurve.

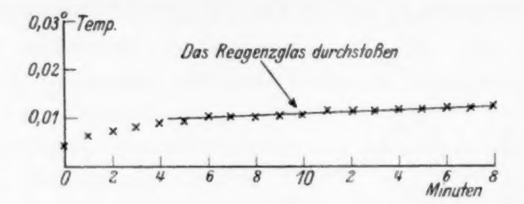


Fig. 5. „Leereffekt“ beim Durchstossen des Reagensglases.

In Tabelle 2 findet man in Spalte 1 die Nummer des Versuchs, in Spalte 2 die Konzentration der entstandenen verdünnten NH_4NO_3-Lösung in $100\,a/w$, in Spalte 3 die Calorimetertemperatur in Grad Celsius, in Spalte 4 die Grösse von $\frac{AB + A'B'}{2}$ ebenfalls in Grad Celsius, in Spalte 5 die auf 1 bis 2% genauen Wasserwerte in cal/Grad, in Spalte 6 die zur Kompensation verbrauchten Gramm konzentrierter NH_4NO_3-Lösung, in Spalte 7 die Einwaage $LiCl$ in Gramm, in Spalte 8 die Konzentration der entstandenen $LiCl$-Lösung in Mol $LiCl/100$ Mol Wasser, in Spalte 9 die Lösungswärme des $LiCl$ in Grammcalorien, für die in Spalte 7 angegebenen Einwaagen, und in Spalte 10 die Lösungswärme in cal pro Mol $LiCl$, für die in Spalte 3 und 8 angegebenen Temperaturen und Konzentrationen. In Spalte 11 wurde die Lösungswärme auf 25·00° umgerechnet, wobei die Temperaturkoeffizienten aus den von LANGE und DÜRR angegebenen Zahlen interpoliert wurden. Zum Vergleich stehen in Spalte 12 die von diesen Autoren angegebenen Lösungswärmen[3]).

[1]) Kontrollwägungen zeigten, dass während des Umkippens und Einwägens das Gewicht der Schmelze auf 0·1 bis 0·2‰ konstant blieb. [2]) Derselbe stand in einem mit P_2O_5 gefüllten Exsiccator. [3]) Die Übereinstimmung ist besser als erwartet werden kann und dürfte zum Teil zufällig sein.

Tabelle 2. Lösungswärme des *LiCl* in Wasser.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	4·18	18·41	+ 0·012	444	7·325	0·7638	0·144	155·1	8601	8743	
2	4·79	18·15	+ 0·009	490	8·748	0·8996	0·144	182·5	8602	8749	8740
3	4·86	18·46	+ 0·007	493	8·888	0·9047	0·144	183·3	8591	8732	
4	6,41	18·36	− 0·053	421	11·54	1·024	0·218	207·5	8591	8734	8725

Zusammenfassung.

Beschreibung eines Calorimeters, das nach v. WARTENBERGS Methode auch verhältnismässig kleine positive Wärmetönungen isotherm zu messen gestattet.

Ich danke Herrn Prof. R. KUHN für seine ständige liebenswürdige Hilfe. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für Überlassung eines Stipendiums ebenfalls meinen verbindlichsten Dank aus.

Zürich, Laborat. f. allgem. u. anal. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule.

Die zwischenmolekularen Bindungsfestigkeiten der Fumar- und Maleinsäure und ihrer Dimethylester.

Von

Albert Wassermann.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 1. 30.)

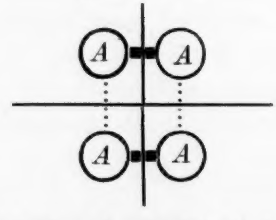
Die Verbrennungswärme der Dimethylester der Fumar- und Maleinsäure wird in den drei Aggregatzuständen angegeben. Es wird versucht, auch den Energieinhalt der gasförmigen freien Säuren und ihrer Ionen abzuschätzen. Schliesslich werden die Gitterkräfte der cis- und trans-Säuren und Ester miteinander verglichen und anderen Eigenschaften der stereoisomeren Verbindungen gegenübergestellt.

Aus der Verbrennungswärme einer gasförmigen Verbindung kann die Energie berechnet werden, die zur vollständigen Aufspaltung eines Moleküls in die Atome notwendig ist. Interessiert dieser Energiebetrag auch für Körper, die in festem oder flüssigem Zustand verbrannt wurden, so muss man die zwischenmolekularen Kräfte berücksichtigen.

In dieser Mitteilung soll durch eine Bestimmung der Kohäsionskräfte der Fumar- und Maleinsäure und ihrer Dimethylester ein Vergleich der zwischenatomaren Bindungsfestigkeiten ermöglicht werden.

Wenn hier oder in einer der folgenden Arbeiten von zwischenatomaren Kräften gesprochen wird, stellen wir uns voneinander unabhängige Moleküle vor. Es wäre möglich, dass im Kristallverband und im dampfförmigen Zustand die relativen innermolekularen Bindungsfestigkeiten zweier Körper verschieden sind. Um das zu verdeutlichen, soll Schema 1 betrachtet werden.

Schema 1.



Je zwei Atome A werden durch die starken Linien zum Molekül vereinigt. Die punktierten Linien bedeuten die zwischenmolekularen Kräfte. Man muss nun unterscheiden: 1. Wir führen den Vertikal-

schnitt (Trennung der Atombindungen) erst aus, nachdem der Horizontalschnitt vollzogen wurde. 2. Ein Gedankenexperiment. Ausführung des Vertikalschnittes ohne dass der Horizontalschnitt erfolgt ist[1]). Hier und in den folgenden Mitteilungen handelt es sich immer um 1.

In einem Molekülgitter muss weiter unterschieden werden zwischen den Kräften im Kristallmolekül und zwischen denjenigen Bindungsfestigkeiten, die den Zusammenhalt der Kristallmoleküle bewirken[2]). Wenn im folgenden von „Kohäsionskräften" oder „zwischenmolekularen Kräften" gesprochen wird, denken wir an die Aufspaltung bis zum chemischen Individuum (Sublimationswärme).

Die Dimethylester der Fumar- und Maleinsäure.

Der flüssige Maleinsäuredimethylester entwickelt bei seiner Verbrennung eine Wärmemenge von 669·9 Cal/Mol, während die molare Verbrennungswärme des festen Fumaresters 663·1 Cal/Mol beträgt[3]).

Eine Bestimmung der spezifischen Wärmen, sowie der Schmelzwärmen und eine Berechnung der Verdampfungswärmen[4]) vermittelt uns die Kenntnis der Verbrennungswärmen beider Ester im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand.

Tabelle 1. Verbrennungswärme des Fumar- und Maleinsäuredimethylesters in Cal/Mol[5]).

	fest -19°	flüssig $+102^\circ$	gasförmig $+102^\circ$
trans-Ester . .	664·1	668·7	676·8
cis-Ester . . .	667·2	667·3	675·8

Die Verbrennungswärmen der gasförmigen Ester stimmen innerhalb der Versuchsfehler überein. Die Verschieden-

[1]) Die oft beobachtete Veränderung der Symmetrie beim Übergang aus einer amorphen Phase in den Kristall (Verdrückung) spricht vielleicht für eine messbare Verschiedenheit der Atombindungsfestigkeiten nach 1 und 2. Vgl. dazu z. B. A. Reis, Z. Elektrochem. **26**, 412. 1920. M. Polányi, Z. Elektrochem. **26**, 161. 1920 und die Arbeiten von C. Weygand, z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2603. 1929. Ferner St. Goldschmidt, Über einige theoretische Fragen der organischen Chemie (100-Jahrfeier der Technischen Hochschule Karlsruhe). [2]) Z. B.: A. Reis, Z. Elektrochem. **26**, 412. 1920. Z. Physik **1**, 204. 1920. K. Weissenberg, Z. Physik **34**, 406, 420, 433. 1925. Z. Elektrochem. **31**, 530. 1925. Z. physikal. Ch. **139**, 529. 1928. [3]) I. Ossipow, Ann. Chim. et Physique [6] **20**, 385. 1890. Die angegebenen Zahlen gelten für konstantes Volumen. [4]) Aus Messungen von S. Sugden und H. Whitacker, J. chem. Soc. London **127**, 1868. 1925. [5]) Konstantes Volumen.

heit im Energieinhalt der festen Verbindungen beruht auf einem Unterschied der Kohäsionskräfte. Das wird durch die Zahlen der Tabelle 2 noch deutlicher.

Tabelle 2. Schmelzpunkte, Schmelzwärmen und Löslichkeiten des Fumar- und Maleinsäuredimethylesters.

	Schmelzpunkte in Grad	Schmelzwärme in Cal/Mol	Löslichkeit in Ligroin [1]
trans-Ester . .	+ 102	— 8·4 [2]	0·018
cis-Ester . . .	— 19	— 3·5	0·031

Man hat von verschiedener Seite hingewiesen auf den Zusammenhang der Kohäsionskräfte mit der Räumigkeit der betrachteten Verbindung[3]. Wenn wir annehmen, dass das Eigenvolumen der isomeren Ester im Kristall gleich gross ist[4], so werden wir erwarten, dass den grösseren zwischenmolekularen Kräften ein kleineres Molvolumen entspricht (dichtere Packung der Moleküle). In der Tat beträgt das Molvolumen des festen trans-Esters 107 cm³, während ein Mol der cis-Verbindung unter denselben Bedingungen[5] einen Raum von 118 cm³ einnimmt.

Fumar- und Maleinsäure.

1. Verbrennungswärmen, Lösungs- und Ionisationswärmen.

Die Verbrennungswärme der Maleinsäure beträgt 327·1 Cal/Mol[6], die der Fumarsäure 320·2 Cal/Mol[7].

Die Bildungswärmen der gasförmigen Säuren könnten aus diesen Zahlen berechnet werden, wenn Lösungs- und Hydratationswärmen der Säuren bekannt wären. Ebenso würde sich die Bildungswärme der gasförmigen primären und sekundären Ionen ergeben aus Hydratationswärme der Ionen, Lösungswärme der festen Säuren und erster bzw. zweiter Ionisationswärme[8]. Die Verhältnisse werden am besten durch graphische Darstellung verdeutlicht.

[1]) In Gramm Ester pro 100 g Lösung bei — 39°. [2]) Die Schmelzwärme des Fumaresters nach M. Padoa (Atti Linc. [5] **28**, 239. 1919). [3]) Z. B.: W. Biltz, Zusammenfassung der Arbeiten über Volumgesetze fester Stoffe (Nachr. Götting. Ges. **1926**, 45). Ferner z. B. V. M. Goldschmidt, Z. Elektrochem. **34**, 453. 1928. T. W. Richards, Trans. Faraday Soc. **24**, 111. 1928. [4]) Näheres in einer anderen Arbeit. Ber. im Druck. [5]) Bei — 33°. [6]) G. Reyer, Diss. Braunschweig 1923. [7]) W. A. Roth, unveröffentlicht, zitiert nach den Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl. [8]) Hier und im folgenden bezeichnen wir der Kürze zuliebe die elektrolytische Dissoziationswärme als „Ionisationswärme".

Schema 2.

Verbrennungs-, Lösungs- und Hydratationswärme der Fumar- und Maleinsäure.

1		2 *M*		3 *M*	4 *M*	Zunehmender Energie-Inhalt →
1	2 *F*		3 *F*		4 *F*	

$\overline{1,2}$ = Verbrennungswärme, $\overline{2,3}$ = Lösungswärme, $\overline{3,4}$ = Hydratationswärme[1]), 1 = Energieniveau von gasförmigem CO_2 und flüssigem H_2O, 2 = Energieniveau der festen Säuren, 3 = Energieniveau der Säuren in verdünnter wässeriger Lösung, 4 = Energieniveau der gasförmigen Säuren. Der Index *M* bedeutet hier und im folgenden, dass sich die betreffenden Zahlen auf Maleinsäure beziehen. *F* entspricht der Fumarsäure.

Schema 3.

Verbrennungs-, Lösungs- und erste Ionisationswärme der Fumar- und Maleinsäure und Hydratationswärme der primären Anionen.

1		2 *M*		3′*M*	4′*M*	Zunehmender Energie-Inhalt →
1	2 *F*		3′*F*		4′*F*	

$\overline{2,3'}$ = Lösungswärme + erste Ionisationswärme, $\overline{3',4'}$ = Hydratationswärme der primären Anionen, 3′ = Energieniveau der primären Anionen in verdünnter wässeriger Lösung, 4′ = Energieniveau der gasförmigen primären Anionen.

Schema 4.

Verbrennungswärme, Lösungswärme, erste und zweite Ionisationswärme der Fumar- und Maleinsäure und Hydratationswärme der sekundären Ionen.

1		2 *M*		3″*M*	4″*M*	Zunehmender Energie-Inhalt →
1	2 *F*		3″*F*		4″*F*	

$\overline{2,3''}$ = Lösungswärme + erste + zweite Ionisationswärme, $\overline{3'',4''}$ = Hydratationswärme der sekundären Anionen, 3″ = Energieniveau der sekundären Anionen in verdünnter wässeriger Lösung, 4″ = Energieniveau der gasförmigen sekundären Anionen.

---

[1]) Die wahre Länge der Strecken soll nirgends Aussagen über die absoluten Energiebeträge machen. Auch die Relativbeträge sollen durch Schema 2 bis 4 nur qualitativ verglichen werden: z. B. wurden die Längen $1,2^F$ und 2^F, 3^F nicht entsprechend den experimentell (Tabelle 3) bestimmten Zahlen eingezeichnet.

Beispiele: $\overline{1,2}^M$ = Verbrennungswärme der festen Maleinsäure, $\overline{2F,3F}$ = Lösungswärme der festen Fumarsäure, $\overline{3M,4M}$ = Hydratationswärme der gasförmigen Maleinsäure $\overline{1,4}^F$ = Verbrennungswärme der gasförmigen Fumaräure, $\overline{2M,4M}$ = Sublimationswärme der Maleinsäure, $\overline{2''M,3''M}$ = Lösungswärme + erste + zweite Ionisationswärme der Maleinsäure, $\overline{3'F,4'F}$ = Hydrationswärme des primären Fumarats. Das Ziel der folgenden Überlegungen ist ein Vergleich von $\overline{1,4}^M$ und $\overline{1,4}^F$, $\overline{1,4'}^M$ und $\overline{1,4'}^F$, $\overline{1,4''}^M$ und $\overline{1,4''}^F$.

Da die Verbrennungswärmen der festen Säuren bekannt sind, haben wir zunächst die Lösungs- und Ionisationswärmen der Fumar- und Maleinsäure bestimmt[1]).

Tabelle 3. Lösungs- und Ionisationswärmen der Fumar- und Maleinsäure.

	1	2	3
	Lösungswärme in Cal/Mol	Lösungswärme + erste Ionisationswärme in Cal/Mol	Lösungswärme + erste + zweite Ionisationswärme in Cal/Mol
Maleinsäure	— 5·54	— 5·28	— 5·07
Fumarsäure	— 7·98	— 7·61	—8·62

Wir sind also in der Lage, in Schema 2, 3 und 4 die Energieniveaus 3, 3′ und 3″ zu berechnen.

2. Hydratationswärmen.

a) Sekundäre Anionen. C. LAUENSTEIN[2]) hat Dichte- und Viscositätsmessungen an den wässerigen Lösungen der sekundären Natriumsalze der Fumar- und Maleinsäure ausgeführt. In allen untersuchten Konzentrationen entspricht dem Fumarat die grössere innere Reibung, was auf stärkere Hydratation deutet[3]). Zu demselben Resultat führt ein Vergleich der Lösungsvolumina[4]).

[1]) Messungen dieser Grössen sind schon von H. GALL und E. WERNER ausgeführt worden. Bl. Soc. chim. France **47** [II], 158. 1887. Die in Tabelle 3 mitgeteilten Zahlen wurden nach einer isothermen Methode für kleine Konzentrationen ermittelt. Näheres im Versuchsteil. [2]) C. LAUENSTEIN, Z. physikal. Ch. **9**, 422. 1892. [3]) Vgl. dazu z. B.: R. HÖBER, Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe, S. 307ff. Leipzig 1914. E. HATSCHEK, Die Viscosität der Flüssigkeiten. Leipzig 1929. N. R. DHAR, Z. Elektrochem. **31**, 261. 1925. **32**, 596. 1926. J. physical. Chem. **29**, 1556. 1925. E. LIEPATOW, Bioch. Z. **192**, 91. 1927. O. BLÜH, Protoplasma **3**, 81. 1927. Weitere Literatur bei W. PAULI und E. VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide, S. 238. Wien 1929. [4]) Unter Benutzung der Formel von F. KOHLRAUSCH und F. HALLWACHS, Ann. Physik **54**, 14. 1894. **56**, 185. 1895. Näheres siehe in den zitierten Arbeiten von DHAR.

b) Primäre Anionen. Für einen Vergleich der Hydratationswärmen der primären Anionen wurde ein ganz anderer Weg eingeschlagen, dessen Voraussetzungen kurz besprochen werden sollen.

Die Arbeit, die bei Übergang einer Kugel (vom Radius r und der Ladung $z\varepsilon$) aus dem Vakuum in ein Medium der (makroskopischen) Dielektrizitätskonstante D gewonnen werden kann, ist nach M. BORN[1]) gegeben durch:

$$\frac{(z\varepsilon)^2}{2r}\left(1-\frac{1}{D}\right). \tag{1}$$

Die Änderung der Gesamtenergie erhält man daraus unter Benutzung des zweiten Hauptsatzes nach N. BJERRUM und E. LARSSON[2]):

$$\frac{(z\varepsilon)^2}{2r}\left(1-\frac{1}{D}-\frac{1}{D^2}\frac{dD}{dT}\right). \tag{2}$$

Der Ausdruck (2) stellt nach BORN, BJERRUM und anderen Forschern[3]) ein approximatives[4]) Mass der Solvatationswärme[5]) der Ionen dar.

Um (2) zur Berechnung der Hydratationswärmen der primären Anionen verwenden zu können, benutzen wir eine von N. BJERRUM und E. LARSSON[6]) hergeleitete Beziehung der Ionenverteilungskoeffizienten zu den Dissoziationskonstanten in zwei Medien. Wenn K_A die erste Dissoziationskonstante in Alkohol, K_w die erste Dissoziationskonstante in Wasser bedeuten, dann erhält man

$$-\log K_A + \log K_w = \Delta \log K = P_{(\overset{+}{H})} + P_e. \tag{3}$$

$P_{(\overset{+}{H})}$ ist der negative Logarithmus des Verteilungskoeffizienten des H-Ions (Verteilungsexponent des $\overset{+}{H}$) und P_e ist der elektrische Anteil des Verteilungsexponenten des primären Anions. Weiter gilt:

$$P_e = \frac{(z\varepsilon)^2}{2rkT}\left(\frac{1}{D_A}-\frac{1}{D_w}\right); \tag{4}$$

k ist die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur, D_A und D_w sind die Dielektrizitätskonstanten von Alkohol und Wasser [die übrigen Bezeichnungen wie unter (1)].

---

[1]) M. BORN, Z. Physik **1**, 45. 1920. [2]) N. BJERRUM und E. LARSSON, Z. physikal. Ch. **127**, 358. 1927. [3]) Z. B.: E. LANGE, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **1928**, Heft 6. Vgl. auch K. FAJANS, Naturw. **9**, 729. 1921. [4]) N. BJERRUM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1091. 1929. [5]) N. BJERRUM gebraucht für (2) den Ausdruck „Lösungswärme der Ionen". [6]) N. BJERRUM und E. LARSSON, loc. cit. Ferner E. LARSSON, Diss. Lund 1924.

(3) und (4) kann zum Vergleich der Grösse r herangezogen werden, wodurch weiter ein Vergleich der Hydratationswärmen (2) ermöglicht wird.

Messungen über die Dissoziationskonstanten von Fumar- und Maleinsäure in Wasser und Methyl- und Äthylalkohol verschiedenen Wassergehalts sind von M. MIZUTAMI[1]) ausgeführt worden. Man sieht aus Tabelle 4, dass überall

$$\Delta \log K_{\text{Fumarsäure}} > \Delta \log K_{\text{Maleinsäure}}. \tag{5}$$

Tabelle 4. Die Unterschiede der negativen Logarithmen der ersten Dissoziationskonstanten ($\Delta \log K$) der Fumar- und Maleinsäure in Wasser und Alkohol-Wassermischungen.

Äthylalkoholgehalt in Volumprozent	$\Delta \log K$ (Fumarsäure)	$\Delta \log K$ (Maleinsäure)	Methylalkoholgehalt in Volumprozent	$\Delta \log K$ (Fumarsäure)	$\Delta \log K$ (Maleinsäure)
20	0·30	0·04	20	0·29	0·09
40	0·88	0·16	40	0·76	0·25
60	1·56	0·40	60	1·34	0·49
70	1·96	—	80	1·91	0·71
80	—	0·71	90	2·25	0·80

Nach (3) und (4) folgt daraus:

$$r_{\text{Fumarsäure}} < r_{\text{Maleinsäure}}\ ^{2)}. \tag{6}$$

Nach (2) heisst das:

$$\overline{3',4'}^{F} > \overline{3',4'}^{M}. \tag{7}$$

Die Hydratationswärme (Lösungswärme) des primären Fumarations ist grösser als die des primären Maleats.

Gleichung (3) enthält verschiedene Voraussetzungen: z. B. $P_u = P_{H_2S}$, d. h. der von unelektrischen Kräften herrührende Anteil des Verteilungsexponenten des Anions ist gleich dem Verteilungsexponenten der undissoziierten Säure. Auch ist es nicht sicher, dass bis in unmittelbarer Nähe der Ionen mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels gerechnet werden darf[3]).

Wenn ein Gleichgewicht nach

$$\frac{[\overset{+}{Na}]\,[\overset{-}{SH}]}{NaHS} = K \tag{8}$$

[1]) M. MIZUTAMI, Z. physikal. Ch. **118**, 318, 327. 1925. [2]) Die Grösse r ist ein „effektiver" Radius und macht infolgedessen keine wie immer geartete Aussage über den wahren Raumbedarf der primären Ionen oder der undissoziierten Säuren. Vgl. z. B.: N. BJERRUM, Medd. Danske Selsk. **7**, Nr. 9. 1926. Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1091. 1929. Ferner E. HÜCKEL, Physikal. Z. **26**, 93. 1925, und zwar S. 109ff. O. BLÜH, Z. Physik **25**, 220. 1924. T. J. WEBB, J. Am. chem. Soc. **48**, 2589. 1926. P. DEBYE, Polare Molekeln, S. 132. Leipzig 1929. [3]) N. BJERRUM, Trans. Faraday Soc. **23**, 445. 1927.

bestehen sollte, so muss die Konstante, vor allem im alkoholischen Medium, nicht unendlich gross sein[1]). Alle diese Annahmen können bei den betrachteten isomeren Säuren in verschiedener Annäherung erfüllt sein, wodurch z. B. erklärlich wird, warum r anders ausfällt, je nach dem, ob $\Delta \log K$ aus Messungen in Wasser und 50% Alkohol oder Wasser und 80% Alkohol ermittelt wurde. Trotzdem ergibt sich aus Messungen an anderen geometrisch isomeren Säuren[2]), dass die beobachteten Unterschiede der $\Delta \log K$-Werte nicht durch sekundäre Effekte vorgetäuscht sind.

Zwei ganz verschiedene Methoden haben somit für das primäre und sekundäre Ion zu demselben Resultat geführt: dem Fumaration entspricht die grössere Hydratationswärme.

c) Undissoziierte Säuren. Es fragt sich, ob das für die Ionen gewonnene Ergebnis auch auf die undissoziierten Säuren übertragen werden darf.

Bei der cis- und trans-Hexahydrophthalsäure, deren Isomerie derjenigen der Fumar- und Maleinsäure sehr ähnlich ist[3]), konnten wir die Hydratationswärmen sowohl für die Anionen, als auch für die isomeren undissoziierten Säuren vergleichen[4]). Wie hier, ist die Hydratationswärme des trans-Ions grösser als die des cis-Ions. Ebenso ist auch die Hydratationswärme der undissoziierten trans-Säure grösser als die der cis-Säure. Wir glauben deshalb im Falle der Fumar- und Maleinsäure den für die sekundären und primären Ionen erhaltenen Befund auf die undissoziierten Säuren übertragen zu dürfen.

3. Vergleich der Bildungswärmen.

Mit Hilfe der Zahlen der Tabelle 3 können wir dann aus Schema 2, 3 und 4 folgende Beziehungen ablesen:

Die Verbrennungswärme der gasförmigen Maleinsäure (Bildungswärme) ist, wenn überhaupt, um weniger als 4·4 Cal/Mol grösser, als die Verbrennungswärme der gasförmigen Fumarsäure. Da sich die Verbrennungswärmen der festen Säuren um 6·9 Cal/Mol zugunsten der Maleinsäure unterscheiden, müssen die Kohäsionskräfte zwischen den

[1]) Siehe z. B. die Arbeiten von W. NERNST, Z. physikal. Ch. **135**, 237. 1928. Ferner S. M. NAUDÉ, Z. physikal. Ch. **135**, 209. 1928. K. FAJANS, H. KOHNER und W. GEFFKEN, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928. [2]) Näheres in einer anderen Arbeit. [3]) A. v. BAEYER, Lieb. Ann. **258**, 169. 1890. **269**, 163. 1892. [4]) Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden. Hier sei nur folgendes gesagt: Während bei Fumar- und Maleinsäure der Unterschied der Sublimationswärmen ($2^F, 4^F - 2^M, 4^M$, Schema 2) grösser zu sein scheint, als der Unterschied der Hydratationswärmen $3^F, 4^F - 3^M, 4^M$ ist bei den Hexahydrophthalsäuren glücklicherweise das Umgekehrte der Fall, nämlich $3^{trans}, 4^{trans} - 3^{cis}, 4^{cis} > (2^{trans}, 4^{trans} - 2^{cis}, 4^{cis})$.

Molekülen der Fumarsäure um mehr als 2·5 Cal/Mol grösser sein, als die zwischenmolekularen Bindungsfestigkeiten der cis-Säure.

Die Bildungswärme des gasförmigen primären Maleats ist, wenn überhaupt, um weniger als 4·6 Cal/Mol grösser als die des primären Fumarats.

Die Bildungswärme des sekundären Maleats ist, wenn überhaupt, um weniger als 3·4 Cal/Mol grösser als die des sekundären Fumarats.

Beispiel:

$$\begin{array}{rlrl} \overline{1,2}^{M} = & 327{\cdot}1\ \text{Cal/Mol} & \overline{1,2}^{F} = & 320{\cdot}2\ \text{Cal/Mol} \\ \overline{2^{M},3^{M}} = & 5{\cdot}5\ \text{,,}\ \text{,,} & \overline{2^{F},3^{F}} = & 8{\cdot}0\ \text{,,}\ \text{,,} \\ \hline \overline{1,3}^{M} = & 332{\cdot}6\ \text{Cal/Mol} & \overline{1,3}^{F} = & 328{\cdot}2\ \text{Cal/Mol} \end{array}$$

Da $\overline{3^{F},4^{F}} > 3^{M},4^{M}$, ist $(\overline{1,4}^{M} - \overline{1,4}^{F}) < 4{,}4$ Cal/Mol.

Zunächst ist es ersichtlich, dass unsere Vermutung, über die relativen Grössen der Hydratationswärmen der undissoziierten Säuren, an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Wäre nämlich entgegen unserer Annahme $\overline{3^{M},4^{M}} \geqq \overline{3^{F},4^{F}}$, so würde einerseits gelten:

$$(\overline{1,4''}^{M} - \overline{1,4''}^{F}) < 3{\cdot}4\ \text{Cal/Mol} \tag{9}$$

während andererseits

$$(\overline{1,4}^{M} - \overline{1,4}^{F}) \geqq 4{\cdot}4\ \text{Cal/Mol} \tag{10}$$

Die elektrostatische Abstossung zweier geladener Substituenten bewirkt sicherlich eine Verminderung der potentiellen Energie des sekundären trans-Ions im Vergleich zum cis-Ion, so dass (10) unter Berücksichtigung von (9) unwahrscheinlich ist.

Ungleichung (7) und damit die Annahme über die Stabilität der primären Anionen wird weiter durch eine Überlegung bekräftigt, die auf der bekannten Polarisierbarkeit des Sauerstoffs (in der Carboxylgruppe) beruht. P. Debye[1]), W. Heisenberg[2]) und F. Hund[3]) haben gezeigt, dass die geringere potentielle Energie der asymmetrischen Lagen gewisser Dipolmoleküle auf die Anwesenheit polarisierbarer Atome zurückzuführen ist, und W. Hückel[4]) hat versucht, diese Vorstellung auf Quadrupole zu übertragen. So erscheint es auch hier wahrscheinlich, der asymmetrischen Konfiguration (primäres Maleat) eine grössere Stabilität zuzusprechen, als der höher symmetrischen Anordnung des primären Fumarats. Das ist aber nur bei Gültigkeit der Ungleichung (7) möglich, denn aus den Zahlen der Tabelle 3 ist zu sehen, dass der Fall $\overline{3,4'}^{M} \geqq \overline{3,4'}^{F}$ eine grössere Labilität für das primäre Maleat bedeuten würde[5]).

---

[1]) P. Debye, Polare Molekeln, S. 62, 74ff. Leipzig 1929. [2]) W. Heisenberg, Z. Physik **26**, 196. 1924. [3]) F. Hund, Z. Physik **31**, 81. 1925. **32**, 1. 1925. Leipziger Vorträge **1929**, 78. [4]) W. Hückel Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **19**, Heft 4, S. 64. 1928. Ferner Leipziger Vorträge **1929**, 89. Über die Zerlegung des Moments der Carboxylgruppe vgl. A. Eucken und L. Meyer, Physikal. Z. **30**, 397. 1929, und K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 397. 1929. Vgl. auch R. Gane u. Ch. K. Ingold, J. chem. Soc. London **1929**, 1091. [5]) Es ist wesentlich zwischen primären und sekundären Ionen zu unterscheiden. Im ersten Falle nehmen wir an, dass die Polarisierbarkeit der nicht dissoziierten Carboxylgruppe, im zweiten Falle, dass die elektrostatische Abstossung entscheidend ist für die relative Stabilität.

Bei den Dimethylestern der beiden Säuren konnten wir zeigen, dass die Bildungswärmen der isomeren Moleküle innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Überblickt man das bisher Gesagte, so liegt die Vermutung nahe, dass die gasförmige undissoziierte Maleinsäure ebenfalls nicht messbar energiereicher als die gasförmige Fumarsäure ist.

4. Kohäsionskräfte und andere Eigenschaften der Fumar- und Maleinsäure.

Die bekannten Unterschiede der Schmelzpunkte und Löslichkeiten der Fumar- und Maleinsäure sind schon häufig mit den grösseren Kohäsionskräften zwischen den Molekülen der Fumarsäure in Zusammenhang gebracht worden[1]). In demselben Sinne erklärt W. BILZ[2]) das kleinere Molvolumen der Fumarsäure im Vergleich zur cis-Verbindung. Dies wird durch die röntgenographische Untersuchung der beiden Säuren besonders anschaulich gemacht[3]). Denn, während im Mikrobaustein der Fumarsäure drei Formelgewichte enthalten sind, vereinigt das Kristallmolekül der Maleinsäure nur zwei chemische Individuen[4]).

Obwohl nach der Theorie von J. LANGMUIR[5]) und W. D. HARKINS und G. L. CLARK[6]) aus wässeriger Lösung die Maleinsäure von Kohle besser adsorbiert werden sollte[7]), wird die trans-Säure wesentlich stärker adsorbiert[8]). Der Befund erscheint uns im Sinne von P. PFEIFFER[9]) verständlich. Vom Fumarsäuremolekül gehen stärkere Nebenvalenzkräfte aus, durch die ebenso wie die bessere Adsorbierbarkeit auch die um mindestens 2·5 Cal/Mol grösseren Kohäsionskräfte im Kristallverband erklärt werden[10]).

---

[1]) Z. B.: K. YARDLEY, J. chem. Soc. London **127**, 2207. 1925. [2]) W. BILTZ, Lieb. Ann. **453**, 259. 1927. [3]) K. YARDLEY, loc. cit. A. REIS und W. SCHNEIDER, Z. Krist. **69**, 566. 1928. [4]) Es sei nochmals betont, dass keine Aussagen möglich sind, über die relativen Bindungsfestigkeiten in und zwischen den Kristallmolekülen (vgl. S. 419, Anm. 2). Wenn wir die Sublimationswärme in zwei Anteile zerlegen: (a) = Aufspaltung bis zum Kristallmolekül und (b) = Aufspaltung des Kristallmoleküls bis zum chemischen Individuum, so können wir nur sagen $[(a)+(b)]^F > [(a)+(b)]^M$. Ein Vergleich der einzelnen Anteile erfordert weitere Versuche. [5]) J. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **39**, 1848. 1917. [6]) W. D. HARKINS und G. L. CLARK, J. Am. chem. Soc. **39**, 541. 1917. [7]) Auch die bedeutend stärkere Acidität der Maleinsäure sollte eine bessere Adsorption bewirken. Siehe R. KUHN und A. WASSERMANN, Helv. chim. Acta **11**, 71. 1928. [8]) P. H. HERMANS, Z. physikal. Ch. **113**, 385. 1924. H. FREUNDLICH und G. SCHIKORR, Koll. Z. **22**, 1. 1926. E. ALEXEJEWSKI, J. russ. Ges. [chem.] **59**, 1033. 1927. N. SCHILOW und B. NEKRASSOW, Z. physikal. Ch. **130**, 65. 1927. [9]) P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, S. 378. 1927. [10]) In demselben Sinne schliessen K. A. MACBETH und A. W. STEWART aus den

Versuchsteil.

1. Präparate.

Zur Darstellung des Fumarsäuredimethylesters wurde käufliche Fumarsäure in einem Überschuss von absoluten Methylalkohol suspendiert und bei 0° C trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Man verschliesst (Druckflaschen) und lässt 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nunmehr filtriert man, wäscht und kristallisiert den Ester wiederholt aus verdünntem Alkohol und aus Ligroin um. Der Schmelzpunkt[1]) war von Anfang an konstant bei 102°. Der Maleinsäuredimethylester wurde nach der Vorschrift von R. SCHMIDT[2]) aus reinem Maleinsäureanhydrid dargestellt. Destilliert wurde aus einem hochangesetzten Kolben mit WIDMER-Spirale. Siedepunkt (18 mm) 103°, (12 mm) 89°. Kurz vor den Messungen wurde bei 0·21 mm destilliert, Siedepunkt 59·1° bis 59·2°. Der Schmelzpunkt des Esters lag bei —19·0°[3]). Die Schmelzpunktbestimmung (Abkühlungsdiagramm) wurde mit einem SO_2-Tensionsthermometer[4]) ausgeführt, der mir von Herrn Dr. F. EBEL freundlichst zur Verfügung gestellt wurde[5]). G. VISEUR[6]) gibt für den bei gewöhnlichem Druck destillierten Ester den Schmelzpunkt +7·6° an. Es scheint also ebenso wie bei den freien Säuren[7]) Polymorphie vorzuliegen.

Fumarsäure wurde aus dem reinen Dimethylester durch Kochen mit der berechneten Menge alkoholischer Lauge dargestellt und durch Umkristallisation aus 90%igem Alkohol gereinigt. Weiter wurde die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Tierkohle gekocht, filtriert, mit der berechneten Menge heisser Salzsäure ausgefällt und heiss abgesaugt. Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen 300° bis 302°.

Zur Darstellung der Maleinsäure wurde das käufliche Anhydrid mehrmals aus reinem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff umkri-

---

verschiedenen Absorptionsspektren der Lösungen auf „ungesättigteres" Verhalten der Fumarsäure im Vergleich zur Maleinsäure (J. chem. Soc. London **111**, 829. 1917). Die hier angestellten Überlegungen stehen in einem gewissen Gegensatz zu der Arbeit von M. DUNKEL, über die Additivität der zwischenmolekularen Kräfte bei organischen Flüssigkeiten (Z. physikal. Ch. **138**, 44. 1928).

[1]) Die Schmelzpunkte in dieser und den folgenden Arbeiten wurden mit geeichten abgekürzten Normalthermometern nach E. BERL und A. KULLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 811. 1927) bestimmt. [2]) R. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 207. 1929. [3]) R. SCHMIDT gibt für seinen Ester den Schmp. —17·5° an. [4]) Z. Physik **4**, 238. 1921. [5]) Das SO_2 hatte Herr Dr. F. EBEL in einer STOCKschen Apparatur sorgfältig destilliert. [6]) G. VISEUR, Bl. Soc. chim. Belg. **35**, 426. 1926. [7]) K. HÖJENDAHL, J. physical Chem. **28**, 758. 1924, und zwar S. 767.

stallisiert. Schmelzpunkt 54·0°. Man digeriert mit Wasser (von 25° bis 27°) bis zur Lösung, lässt bei gewöhnlicher Temperatur über P_2O_5 das überschüssige Wasser abdunsten, pulverisiert und trocknet scharf bis zur Gewichtskonstanz. 0·3 g der so erhaltenen Säure lösen sich innerhalb 10 Sekunden in 1 cm³ Wasser restlos auf. Schmelzpunkt[1]) 135 ± 0·5° (Mittelwert von sieben Schmelzpunktbestimmungen). Das Anwärmen muss äusserst langsam erfolgen, um reproduzierbare Werte zu erhalten.

2. Spezifische Wärme, Schmelzwärme und Verdampfungswärme der Dimethylester der Fumar- und Maleinsäure.

Die mittlere spezifische Wärme der beiden Ester und die Schmelzwärme des Maleinesters wurde nach dem Mischungsverfahren bestimmt. Die Ester wurden in eine Hülse aus Feinsilber, deren Form

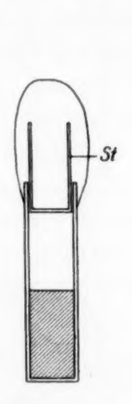


Fig. 1. Silberhülse zur Bestimmung der spezifischen Wärmen fester und flüssiger Körper.

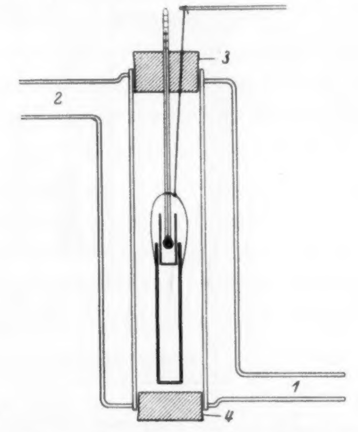


Fig. 2. Heiz- und Kältegefäss zur Bestimmung spezifischer Wärmen.

aus Fig. 1 ersichtlich ist, eingewogen. Der Wasserwert der leeren Hülse wurde aus der bekannten spezifischen Wärme des Silbers für das betreffende Temperaturintervall berechnet. Der Stöpsel *St* passte genau in die Öffnung der Hülse. Kontrollwägungen vor und nach der Messung zeigten, dass auch der hygroskopische *d*-Weinsäurediäthylester[2]) gewichtskonstant verblieb.

[1]) In Übereinstimmung mit R. Störmer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4870. 1909). Die häufig angegebenen niedrigeren Schmelzpunkte (z. B. G. Viseur, loc. cit.) hängen vielleicht mit der erwähnten Polymorphie der Säuren zusammen. [2]) Vgl. die folgende Arbeit S. 453 ff.

Um die Hülse auf die gewünschte Temperatur zu bringen, wurde sie in einen kleinen Thermostaten gebracht, ähnlich wie ihn W. E. Garner und F. C. Randall[1]) zu ihren Messungen verwendet haben (Fig. 2). Um auf etwa 100° zu erwärmen, wurde Wasserdampf bei 1 eingeleitet, für Temperaturen um 0° oder tiefere Temperaturen (Schmelzwärme des Maleinsäuredimethylesters) wurde bei 2 eine Eis-Wassermischung oder eine Lösung von fester Kohlensäure in Äther eingefüllt. Temperaturen bis 0° wurden mit reichsamtlich geeichten

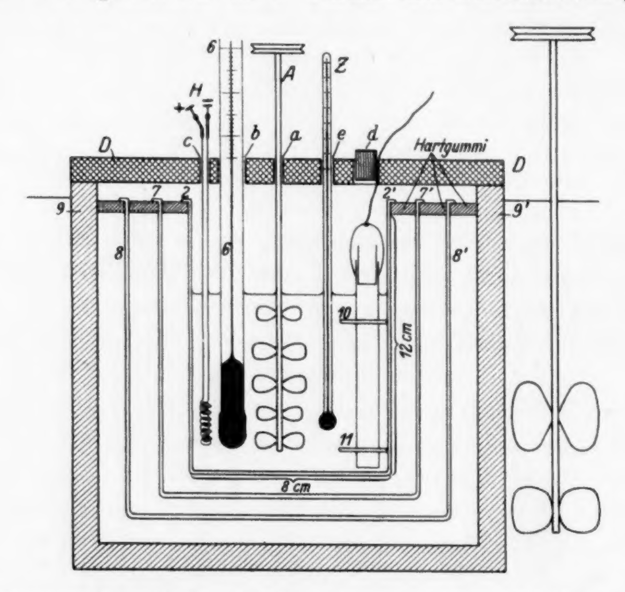


Fig. 3. Schematische Abbildung des verwendeten Calorimeters.

Thermometern gemessen (in $^1/_{10}{}^\circ$ geteilt, $^1/_{100}{}^\circ$ konnte geschätzt werden). Die Länge des Thermometers war stets so bemessen, dass keine Fadenkorrektur anzubringen war; der Meniscus befand sich entweder innerhalb oder wenige Millimeter oberhalb des Stöpsels 3. Temperaturen unter — 5° wurden mit dem erwähnten SO_2-Tensionsthermometer gemessen. Maximale Fehler der Temperaturablesung waren immer kleiner als $2^0/_{00}$ der Temperaturdifferenz Hülse—Calorimeter. Die Anordnung des Calorimeters ist aus Fig. 3 zu ersehen. 9, 9' ist ein Kupferzylinder, der in einem 50 Liter fassenden, durch elektrische Heizung regulierbaren Wasserthermostaten steht. Das

[1]) W. E. Garner und F. C. Randall, J. chem. Soc. London **125**, 881. 1925.

Calorimetergefäss 2, 2′ aus Feinsilber[1]) hat ein Fassungsvermögen von etwa 600 cm³. Zum Schutz gegen Wärmeverlust hängt es in zwei konzentrischen Gefässen 8, 8′ und 7, 7′ aus poliertem Nickelblech. Der Propellerrührer *A* hatte die von W. A. ROTH[2]) befürwortete Form. Der Deckel *D* war aus Galalith und enthielt fünf Öffnungen: *a* für den Rührer *A*, *b* für das BECKMANN-Thermometer 6[3]), *c* für den elektrischen Heizer *H*[4]), *d* eine gewöhnlich verschlossene Bohrung, durch die die Silberhülse + Substanz eingeführt werden konnte und *e* für ein Thermometer 7[5]) zur Bestimmung der absoluten Calorimetertemperatur.

Der Wasserwert des Calorimeters wurde durch elektrische Aufheizung bestimmt. Über die Korrektur des Wärmeaustauschs mit der Umgebung siehe W. A. ROTH[6]). Der Wasserwert war unabhängig von der Zeit des Abstreichens der Nachperiode und die spezifische Gangänderung betrug 0·005° bis 0·006°.

Wenn die Silberhülse mit der zu untersuchenden Substanz (Fig. 1) sich auf der gewünschten konstanten Temperatur befand und auch der Gang im Calorimeter konstant war, wurde der kleine Ofen (Fig. 2) rasch über die Öffnung *d* gebracht, die Stöpsel 4 und *d* entfernt und die Hülse in das Calorimeter eingelassen. Dort wurde sie durch zwei feine Silberringe 10 und 11 in vertikaler Stellung festgehalten. Der Ofen wurde natürlich sofort wieder entfernt und es konnte durch Leerversuche festgestellt werden, dass die Calorimetertemperatur nicht messbar beeinflusst wurde während der kurzen Zeit, die zum Einbringen der Hülse erforderlich war.

Tabelle 5. Wasserwert des Calorimeters.

1	2	3	4	5	6	7
305·3	18·3	6·228	420·0	1·021	326·5	21·4
298·1	18·4	6·216	480·0	1·189	319·3	21·4
301·7	18·5	6·216	480·0	1·176	322·8	21·3
288·0	18·8	6·134	420·0	1·044	309·7	21·9

In Tabelle 5 bringen wir die elektrisch bestimmten Wasserwerte des Calorimeters mit verschiedenen Wasserfüllungen. Der Widerstand

---

[1]) Mit Gold gelötet, Gewicht 130 g. [2]) W. A. ROTH, Z. physikal. Ch. **110**, 57. 1924. Siehe auch Anm. 3, S. 410. [3]) Siehe Anm. 1, S. 411. [4]) Siehe S. 413, dort auch Näheres über die elektrischen Messungen. [5]) Verglichen mit einem reichsamtlich geeichten Instrument, ebenfalls in $^1/_{10}$° geteilt. [6]) Vgl. Anm. 6 auf S. 412 der vorangehenden Arbeit.

des Heizers betrug immer 11·68 Ω. Spalte 1 der Tabelle enthält die Einwaage des Wassers in Gramm, Spalte 2 die Anfangstemperatur des Calorimeters in Grad Celsius, Spalte 3 die Heizspannung in Volt, Spalte 4 die Heizdauer in Sekunden, Spalte 5 die korrigierte Temperaturerhöhung und Spalte 6 den Wasserwert des gesamten Systems in cal/Grad. Aus der Einwaage des Wassers und seiner Temperatur (Spalte 2) konnte der Wasserwert des Calorimetersystems bei der betreffenden Füllung berechnet werden, und ist in cal/Grad in Spalte 7 angegeben. Diese Werte dienten in den folgenden Messungen dazu, die Wasserwerte bei der betreffenden Füllung zu berechnen. Für die hier angestrebte Genauigkeit (1 bis 2%) braucht der Temperatureinfluss auf die Werte der Spalte 7 nicht berücksichtigt zu werden.

Tabelle 6. Spezifische Wärme des Fumarsäuredimethylesters.

1	2	3	4	5	6	7
4·488	323·8	+ 98·71	+ 18·89	+ 0·542	0·451	0·390
4·475	323·3	+ 98·72	+ 18·76	+ 0·536	0·451	0·384
5·164	324·3	− 12·93	+ 24·15	− 0·227	0·447	0·298
5·162	323·4	− 14·28	+ 23·89	− 0·238	0·447	0.304

Tabelle 7.
Spezifische Wärme des Maleinsäuredimethylesters[1]).

1	2	3	4	5	6	7
5·212	322·6	+ 98·71	+ 19·20	+ 0·656	0·451	0·424
5·207	322·2	+ 98·60	+ 19·52	+ 0·647	0·451	0·420
8·554	320·8	+ 0·61	+ 24·12	− 0·302	0·447	0·430
8·554	321·4	+ 0·41	+ 24·26	− 0·306	0·447	0·430

Die Tabellen 6 und 7 enthalten die Messungen über die spezifischen Wärmen des Fumar- und Maleinsäuredimethylesters. In Spalte 1 steht die Einwaage des Esters in Gramm. Spalte 2 enthält die aus Einwaage Wasser und den Zahlen der Tabelle 5 berechneten Wasserwerte in cal/Grad, Spalte 3 die Anfangstemperatur des Esters in Grad Celsius, Spalte 4 die Endtemperatur des Calorimeters, Spalte 5 die durch Einbringen des Esters bewirkte korrigierte Temperaturänderung des Calorimeters, Spalte 6 den Wasserwert der Silberhülse für das aus Spalte 3 und 4 ersichtliche Temperaturintervall, und schliesslich Spalte 7 die mittlere spezifische Wärme des Esters (Temperaturintervall Spalte 3 und 4).

[1]) Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Maleinesters wurden nach jeder Bestimmung ausgeführt. In keinem Falle konnte die geringste Umlagerung festgestellt werden.

Die Bestimmung der Schmelzwärme des Maleinsäuredimethylesters bei der Schmelztemperatur $T_S = -19{\cdot}0°$ erfolgte nach der Formel[1]):

$$Mx = \frac{w(T-\tau) - c_{\text{fest}}\, m(T_S - T_A) - c_{\text{flüssig}}\, m(\tau - T_S) - w_H(\tau - T_A)}{m}. \quad (11)$$

Die Bedeutung der einzelnen Zeichen und zugleich eine Erläuterung der Tabelle 8 findet man in der folgenden Zusammenstellung:

m = Einwaage Ester in Gramm (Spalte 1),
w = Wasserwert des Calorimeters in cal/Grad (Spalte 2),
T_A = Anfangstemperatur des festen Esters in Grad Celsius (Spalte 3),
τ = Endtemperatur des Calorimeters[2]) in Grad Celsius (Spalte 4),
$T-\tau$ = Korrigierte Temperaturänderung des Calorimeters (Spalte 5),
Mx = Schmelzwärme in Cal/Mol (Spalte 6),
M = Molekulargewicht,
c_{fest} = Mittlere spezifische Wärme des festen Esters für das Intervall $T_A - T_S$ in cal,
$c_{\text{flüssig}}$ = Mittlere spezifische Wärme des flüssigen Esters im Intervall $\tau - T_S$ in cal,
w_H = Wasserwert der Silberhülse (im Intervall $\tau - T_A$ = 0·447 cal/Grad).

c_{fest} kennen wir nicht. Es wurde die mittlere spezifische Wärme des Fumarsäuredimethylesters eingesetzt für das Intervall $T_A - T_S$ (extrapoliert aus den Messungen der Tabelle 6). $T_A - T_S$ war so klein, dass selbst ein Fehler von 20% in c_{fest} den Wert von Mx nur um höchstens 1% beeinflussen konnte. Der Wert für $c_{\text{flüssig}}$ ergibt sich aus Tabelle 7.

Tabelle 8. Schmelzwärme des Maleinsäuredimethylesters.

1	2	3	4	5	6
9·524	321·9	— 22·25	+ 23·71	— 1·348	3·47
9·478	321·2	— 20·35	+ 22·99	— 1·309	3·44
8·557	321·0	— 22·48	+ 23·63	— 1·243	3·65

[1]) Vgl z. B. W. Swietoslawski, Thermochemie, S. 48. Leipzig 1928.

[2]) Tiefste Temperatur der Hauptperiode.

Die grösste Abweichung vom Mittelwert (3·52 Cal/Mol) beträgt 0·13 = 4 %. Da aber selbst ein Fehler von 20 % erst etwas mehr als 1‰ der molekularen Verbrennungswärme des Esters ausmacht, ist der Wert für unsere Zwecke ausreichend genau. Die Schmelzwärme des Fumarsäuredimethylesters hat M. PADOA[1]) zu 8·4 Cal/Mol bestimmt. Wir haben nunmehr alle Zahlen, die notwendig sind, um aus den bei Zimmertemperatur ausgeführten Messungen die Verbrennungswärme des Fumar- und Maleinsäuredimethylesters einerseits bei + 102° (flüssig), andererseits bei — 19° (fest) zu berechnen. Die zur Integration der KIRCHHOFFschen Gleichung[2]) notwendige Temperaturabhängigkeit der wahren spezifischen Wärme erhalten wir aus den Zahlen der Tabellen 6 und 7. Zwischen — 19° und + 102° ergeben sich folgende Formeln:

Molekularwärme des Fumarsäuredimethylesters:

$$41{\cdot}5 + 0{\cdot}242\, t \text{ (Cal/Mol)},$$

Molekularwärme des Maleinsäuredimethylesters:

$$62{\cdot}3 - 0{\cdot}025\, t \text{ (Cal/Mol)}.$$

Da eine direkte Bestimmung der Verdampfungswärme bei 102° wegen der Sublimation des Fumaresters[3]) nicht in Betracht kommt, haben wir die von S. SUGDEN und H. WHITTACKER[4]) bestimmte Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zu einer vergleichsweisen Berechnung der Verdampfungswärme benutzt[5]).

Verdampfungswärmen (102°):

cis-Ester = — 8·5 Cal/Mol
trans-Ester = — 8·1 Cal/Mol.

3. Dichte- und Löslichkeitsbestimmungen der festen Dimethylester der Fumar- und Maleinsäure.

Die Dichten der festen Ester wurden pyknometrisch bei — 33° bestimmt. Als Sperrflüssigkeit verwendeten wir eine konzentrierte $CaCl_2$-Lösung, deren Dichte in zwei verschiedenen Pyknometern[6]) zu $d_{-\frac{33}{4}} = 1{\cdot}278$ bestimmt wurde (maximale Abweichung vom Mittel

[1]) M. PADOA, loc. cit., S. 420. [2]) Vgl. z. B. G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik, S. 87. Wien 1927. [3]) Siehe R. STÖRMER und H. KIRCHNER, Ber. **53**, 1292. 1920. [4]) S. SUGDEN und H. WHITTACKER, loc. cit., S. 419. [5]) Siehe z. B. A. EUCKEN, Grundriss der physikalischen Chemie, 2. Aufl., S. 126. [6]) Überlaufpyknometer nach W. HIEBER und K. RIES (Z. anorg. Ch. **180**, 225. 1929). Das Volumen der Pyknometer wurde durch Auswägen mit Wasser bei 0° und Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases erhalten.

aus drei Bestimmungen 0·001). Zunächst stellten wir fest, dass unter den Bedingungen der Versuche $CaCl_2$-Lösung weder verändernd, noch lösend auf die beiden Ester einwirkt. Da Maleinsäuredimethylester bei —33° spezifisch leichter als die Sperrflüssigkeit ist, verwendeten wir die von E. BIRK[1]) angegebene Pyknometerform. Durch Kombination mit dem von W. HIEBER und K. RIES beschriebenen Aufsatz entstand das in Fig. 4 abgebildete Pyknometer.

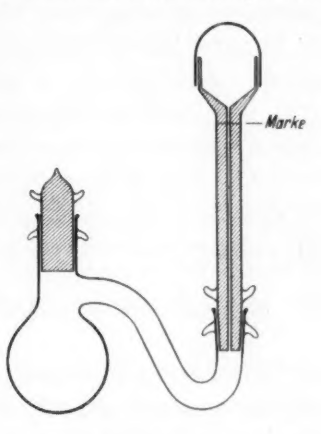


Fig. 4. Pyknometer.

Um die Luft möglichst vollständig aus den Estern zu entfernen, wurde mehrere Stunden bei —70° an das Vakuum einer Hg-Pumpe angeschlossen[2]). Die Sperrflüssigkeit wurde wie üblich durch den G. F. HÜTTIGschen Aufsatz[3]) im Vakuum eingefüllt.

Tabelle 9. Dichten des festen Fumar- und Maleinsäuredimethylesters bei —33°

	Einwaage Ester in Gramm	Volumen des Pyknometers (—33°) in cm³	Sperrflüssigkeit in Gramm	$d - \frac{33}{4}$
Fumar-Ester	6·3668	20·576	20·2371	1·34
	6·3671	20·578	20·2371	1·34
Malein-Ester	7·049	11·526	7·334	1·22
	7·048	11·526	7·339	1·22

Die Genauigkeit der Bestimmungen ist wegen der Viscosität der Sperrflüssigkeit und wegen der Schwierigkeit, die letzten Luftbläschen aus dem erstarrten Maleinester herauszutreiben, keinesfalls grösser als 1% (die Übereinstimmung der Zahlen halte ich für zufällig). Trotzdem ist der Unterschied der Dichten wesentlich grösser als alle möglichen Versuchsfehler.

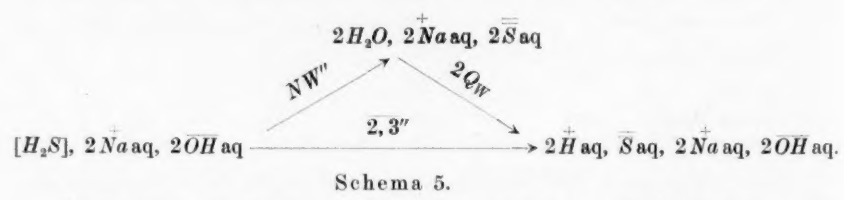
Die Löslichkeiten der Ester wurden im Benzin ($d \frac{0}{4} = 0{\cdot}728$) bei —39° bestimmt. Die Suspensionen der Ester wurden in gut ver-

[1]) Beschrieben bei W. BILTZ (Z. anorg. Ch. **150**, 11. 1925). [2]) Kontrollwägungen zeigten, dass durch das Evakuieren keine messbaren Verluste entstanden. [3]) Beschrieben bei W. BILTZ (Z. anorg. Ch. **121**, 260. 1922).

schlossenen Reagensgläsern bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage geschüttelt und dann in das Kältebad gebracht. Übersättigung wurde durch sorgfältiges Reiben mit einem Glasstab vermieden. Um die gesättigte Lösung vom Niederschlag zu entfernen, wurde die von R. FLATT[1]) beschriebene Vakuumwägepipette verwendet. Das Benzin wurde vorsichtig am Wasserbad entfernt und nach Trocknen über P_2O_5 und Paraffin (bei gewöhnlichem Druck) der Rückstand gewogen. Durch weiteres Trocknen (30 Minuten) wurde keine Gewichtsabnahme bewirkt. Um geringe Verluste der Ester durch Verdampfung oder Sublimation berücksichtigen zu können, wurde mit jeder Bestimmung ein entsprechender Leerversuch ausgeführt.

4. Lösungs- und Ionisationswärmen der Fumar- und Maleinsäure in Wasser.

Die Summe aus Lösungswärme und erster (+ zweiter) Ionisationswärme wurde durch Auflösen der festen Säuren in einem (zwei) Äquivalent verdünnter Natronlauge erhalten. Die Wärmetönung wurde in dem in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Calorimeter bestimmt. Die fein gepulverte Säure kam in das Reagensglas 5, 5′[2]), und die entsprechende Menge Lauge in das Silbergefäss 2, 2′. Wie aus Schema 5 ersichtlich ist, brauchen wir zur Berechnung von $\overline{2,3}'$ und $\overline{2,3}''$ auch die Dissoziationswärme Q_W des Wassers.



Schema 5.

Bestimmung von Lösungs- und Ionisationswärme von Carbonsäuren.

$$\overline{2,3}'' \text{ (Schema 4)} = 2\,Q_W - NW''. \tag{12}$$

NW'' ist die experimentell bestimmte Neutralisationswärme der festen Säure in zwei Äquivalenten Lauge. Ganz ähnlich ergibt sich die Summe aus Lösungswärme und erster Ionisationswärme $\overline{2,3}'$ (Schema 3):

$$\overline{2,3}' = Q_W - NW'. \tag{13}$$

[1]) R. FLATT, Diss. Zürich 1923. [2]) Fig. 1 auf S. 410 der vorangehenden Arbeit.

Hier ist NW' die Neutralisationswärme der festen Säure in einem Äquivalent Natronlauge. Den Wert für Q_W bei 20° entnehmen wir den Arbeiten von T. W. RICHARDS, B. J. MAIR und P. L. HALL[1]).

Tabelle 10. Dissoziationswärme des Wassers[2]).

Temperatur in Grad	Q_W in Cal/Mol
20	13·65
19	13·70
18	13·75
17	13·80

Da es nur auf die relative Genauigkeit der Zahlen in der Tabelle 3 ankommt, spielt die absolute Genauigkeit von Q_W für die von uns gezogenen Schlüsse keine Rolle.

Dagegen wird eine gewisse Grösse der Konstanten in einem etwa bestehenden Gleichgewicht nach (8) vorausgesetzt. Auch wenn das nicht richtig sein sollte, werden wir aber erwarten, dass sich Dissoziationswärmen der Natriumsalze, wenn überhaupt, so doch innerhalb der hier notwendigen Genauigkeit und bei den vorliegenden recht verdünnten Lösungen, bei beiden Isomeren gleichmässig äussern werden. Diese Annahme wurde bestätigt durch Beobachtung der Konzentrationsabhängigkeit von NW'' und NW', allerdings innerhalb des kleinen Intervalls 1:3.

Die zur Neutralisation verwendete Natronlauge wurde aus CO_2-freier Lauge [S. P. L. SÖRENSEN[3])] dargestellt und durch Auffüllen mit Leitfähigkeitswasser auf die gewünschte Konzentration gebracht. Gleich nach der Bereitung wurde sie in eine nach T. W. RICHARDS und A. W. ROWE[4]) paraffinierte, gut ausgelüftete 10-Liter-Flasche gefüllt, aus der die Lauge durch einen ebenfalls paraffinierten Heber, ohne mit der Aussenluft in Berührung zu kommen, jeweils entnommen werden konnte. Der Titer wurde nach W. A. ROTH, O. DÖPKE und H. BANSE[5]) gegen eine genau abgewogene Menge Benzoesäure[6]) ge-

---

[1]) T. W. RICHARDS, B. J. MAIR und P. L. HALL, J. Am. chem. Soc. **51**, 731, 737. 1929. [2]) Über die Temperaturabhängigkeit von Q_W vgl. die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 1575. [3]) S. P. L. SÖRENSEN, vgl. L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 172. Berlin 1914. [4]) T. W. RICHARDS und A. W. ROWE, J. Am. chem. Soc. **44**, 684. 1292, und zwar S. 689. [5]) W. A. ROTH, O. DÖPKE und H. BANSE, Z. physikal. Ch. **133**, 433. 1928. [6]) Ein Präparat für thermochemische Messungen (Kahlbaum) von P. E. VERKADE kontrolliert.

stellt[1]). Es wurde mit Leitfähigkeitswasser verdünnt und im Stickstoffstrom gearbeitet. Bei der Titration konnte deshalb Phenolphthalein als Indicator verwendet werden. Wie die folgenden Zahlen zeigen, bleibt der Titer konstant.

Tabelle 11.
Titer der zur Neutralisation verwendeten Natronlauge.

Datum	Einwaage Gramm Benzoesäure	Kubikzentimeter Lauge verbraucht	$d_{\frac{15}{4}}$	Gramm Lauge pro 100 g Lösung
19. X. 1928	1·1478	47·77 (15°)	1·0067	0·7825
19. X. 1928	1·1575	48·21 (15°)	1·0067	
1. III. 1929	1·1668	47·80 (18°)	1·0066	0·7820
3. V. 1929	1·1019	45·95 (18°)	1·0067	0·7820
3. V. 1929	1·1771	49·04 (18°)	1·0067	

Am Ende jeder calorimetrischen Bestimmung wurde etwas Phenolphthalein zu der entstandenen *Na*-Salzlösung hinzugefügt und der Endpunkt der Titration bestimmt. Es konnte so kontrolliert werden, ob sich die Substanz restlos aufgelöst hatte, und zugleich ergab sich eine Reinheitsprüfung für die verwendeten Säuren. Bei je fünf derartigen Titrationen wurde bei der Maleinsäure eine maximale Abweichung von 1·5‰, bei der Fumarsäure von 3‰ vom theoretischen Äquivalentgewicht erhalten.

In den folgenden Tabellen 12 bis 15 wurde die Neutralisationswärme der festen Fumar- und Maleinsäure in $NaOH$ bestimmt. Über die Messungen in Tabelle 14 und 15 siehe auch weiter unten. In Spalte 1 findet man die Temperatur des Calorimeters, in Spalte 2 den Wert für $\frac{AB + A'B'}{2}$[2]) in Grad Celsius, in Spalte 3 den Wasserwert des gesamten Systems in cal/Grad. Spalte 4 enthält den Wert von $\frac{100\,a}{w}$ [a = Gramm eingelassene konzentrierte Ammonnitratlösung, w = Gramm Wasser im inneren Calorimeter[3])], Spalte 5 enthält den Wert für a, Spalte 6 die Wärmetönung des Experiments in cal (berechnet nach den Angaben der Tabelle 1 und Fig. 4 der vorangehen-

[1]) Die Einwaage war so berechnet, dass mindestens 45 cm³ aus der reichsamtlich geeichten Bürette abgelassen werden mussten. Temperaturkorrektur nach W. Schlosser (Ch. Ztg. **29**, 509. 1905). [2]) Siehe Fig. 2 auf S. 411 der vorangehenden Arbeit. [3]) 1, 1′ in Fig. 1 auf S. 410.

den Arbeit), Spalte 7 die im Reagensglas 5, 5′ befindliche Einwaage der Säure in Gramm, Spalte 8 die Konzentration des entstandenen Natriumsalzes in Mol/1000 g Lösung, und schliesslich Spalte 9 die Wärmetönung des Experiments in Cal/Mol.

Tabelle 12.
Neutralisationswärme der festen Maleinsäure in 2 Mol *NaOH*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18·65	— 0·012	538	8·40	15·27	288·9	1·4796	0·04314	22·65	
18·69	+ 0·007	447	5·78	10·68	217·4	1·123	0·04370	22·46	
18·52	— 0·003	544	2·45	4·233	90·56	0·4753	0·01310	22·11	22·37
18·39	— 0·002	557	2·96	4·9996	102·9	0·5393	0·01409	22·16	
18·60	+ 0·014	563	2·55	4·458	100·8	0·5247	0·01372	22·29	

Tabelle 13.
Neutralisationswärme der festen Fumarsäure in 2 Mol *NaOH*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18·22	+ 0·032	502	4·88	9·332	205·7	1·2710	0·04378	18·78	
18·53	— 0·004	485	5·41	10·07	200·5	1·2412	0·04490	18·74	
18·62	— 0·006	552	2·58	4·248	85·22	0·5221	0·01323	18·94	18·84
18·62	+ 0·021	564	2·13	3·688	89·10	0·5443	0·01410	19·00	
18·28	— 0·015	568	2·51	4·471	85·16	0·5241	0·01378	18·85	

Tabelle 14.
Neutralisationswärme der festen Maleinsäure in 1 Mol *NaOH*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
19·05	+ 0·007	430	4·81	8·185	168·5	2·315	0·09144	8·425	
18·83	+ 0·035	435	3·24	5·005	118·5	1·634	0·06026	8·415	8·43
18·49	— 0·004	421	2·51	3·284	67·02	0·9184	0·03138	8·467	

Tabelle 15.
Neutralisationswärme der festen Fumarsäure in 1 Mol *NaOH*.

1	2	3	4	5	6	7	8a	9	10
19·07	— 0·006	461	3·52	5·283	105·5	2·0959	0·07958	5·840	
18·09	— 0·020	414	2·55	3·868	73·02	1·4139	0·05477	5·992	5·91
18·47	— 0·0045	382	2·01	2·636	53·8	1·0585	0·04326	5·90	
18·64	— 0·051	437	2·52	3·319	47·0	0·9217	0·03172	5·92	

Die Dauer der Hauptperiode, die massgebend für die Genauigkeit der Zahlen in Spalte 9 ist, war bei Maleinsäure wesentlich geringer (8 bis 11 Minuten) als bei Fumarsäure (20 bis 25 Minuten). Es wäre denkbar, dass durch CO_2-Absorption während des Versuchs bzw.

während des Einwägens der Lauge die Vergleichbarkeit der Ergebnisse beeinträchtigt wird. Dagegen sprechen die am Ende der Bestimmung ausgeführten Titrationen. Die Versuche der beiden letzten Horizontalreihen in Tabelle 12 und 13 wurden ausserdem bei vollkommener Abwesenheit von CO_2 ausgeführt[1]), und zeigen keine Abweichungen ausserhalb der gleich zu besprechenden Unsicherheiten.

In der vorangehenden Arbeit wurde erklärt, warum nicht bei konstanter Temperatur gearbeitet wurde. Wir müssen uns also zunächst klar werden, wie grosse Unsicherheiten durch die Temperaturverschiedenheiten (Spalte 1) entstehen können. Zu diesem Zweck wurden die spezifischen Wärmen der Lösungen der Mononatriumsalze (Endzustand) und der $NaOH$-Lösung[2]) [Anfangszustand[3])] durch elektrische Aufheizung bestimmt.

Die Versuche wurden in dem in Fig. 3 auf S. 430 beschriebenen Calorimeter ausgeführt, und zwar genau so, wie die in Tabelle 5 mitgeteilten Bestimmungen der Wasserwerte. Die Spalten 1 bis 6 haben in Tabelle 5 und in Tabelle 16 dieselbe Bedeutung, nur gibt Spalte 1 der Tabelle 5 die Einwaage Wasser an, während Spalte 1 der Tabelle 16 die Einwaage derjenigen Lösung in Gramm angibt, deren spezifische Wärme bestimmt werden soll. Spalte 6 (Tabelle 16) gibt den Wasserwert des Calorimeters + Lösung, Spalte 6 (Tabelle 5) enthält den Wasserwert des Calorimeters + Wasser. Die Horizontalspalten a, b, c beziehen sich auf Messungen an Natronlauge, *d* entspricht der Lösung des Mononatriumsalzes der Fumarsäure, *e* der Mononatriumsalzlösung der Maleinsäure. Spalte 7 (Tabelle 16) gibt die Konzentration in Mol/1000 g Lösung an[4]). Aus den Werten der Spalte 6 (Tabelle 16) und der Spalten 7 (Tabelle 5) konnten die in Spalte 9 verzeichneten

[1]) Das Calorimetergefäss 2,2′ (Fig. 1, S. 410) wurde mit einem aufparaffinierten Kork versehen, der zwei Öffnungen besass. Die eine war mit einem Natronkalkrohr abgeschlossen und die andere Öffnung konnte mit dem Heber der Vorratsflasche verbunden werden, so dass die Lauge ohne Berührung mit der Aussenluft in das gelüftete Calorimetergefäss eingelassen werden konnte. Auch während des Versuchs war der Deckel des Calorimeters aufparaffiniert und das Loch, durch das die Stange *C* des Hubrührers eintrat, mit Vaseline abgedichtet. [2]) Genaue Messungen über die spezifischen Wärmen verdünnter Natronlauge bei T. W. Richards und F. T. Gucker (J. Am. chem. Soc. **51**, 712. 1929). [3]) Die spezifischen Wärmen der festen Säuren sind bekannt (M. Padoa, Gazz. **52**, 202. 1922). [4]) Für das Mononatriumfumarat muss entsprechend der Dissoziation in freie Säure und sekundäres Salz eine Korrektur nach (16) S. 442 angebracht werden, um die wahre Konzentration des Monosalzes zu erfahren.

spezifischen Wärmen (cal/g) berechnet werden. Dazu braucht man noch die Dichten der Lösungen $d_{\frac{18}{4}}$, die in Spalte 8 angegeben sind.

Tabelle 16. Spezifische Wärme der wässerigen Lösungen der Natronlauge und der Mononatriumsalze der Fumar- und Maleinsäure.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	300·6	18·7	6·161	420·0	1·015	321·4	0·08719	1·003	0·998
b	300·8	18·5	6·160	480·0	1·161	321·0	0·06242	1·002	0·996
c	306·5	18·3	6·152	480·0	1·135	327·5	0·03061	1·000	0·998
d	288·3	18·8	6·146	420·0	1·046	309·6	0·06096	1·003	0·999
e	303·5	18·5	6·142	420·0	1·001	324·2	0·08227	1·004	0·997

Aus der spezifischen Wärme des Anfangs- und Endzustands kann die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung berechnet werden.

Beispiel: Anfangszustand feste Maleinsäure + 0·08 mol. $NaOH$-Lösung. Endzustand 0·08 mol. Lösung des Mononatriummaleats.

Nach KIRCHHOFFS Gleichung ergibt sich

$$\text{bei} \sim 18° \text{ für } \frac{d\,NW'}{dt} \sim 30 \text{ cal/Mol/Grad.}$$

Der Temperaturkoeffizient ist also positiv und wird kleiner, in je verdünnteren Lösungen wir arbeiten. Die Zahlen in Spalte 9 der Tabellen 12 bis 15 können deshalb in der zweiten Dezimale höchstens um 2 Einheiten verändert werden durch diejenigen Temperaturschwankungen, die aus den Spalten 1 ersichtlich sind. Da für die Zahlen der Tabelle 3 nur die ersten Dezimalen um einige Einheiten sicher sein müssen, wurde in keinem Falle eine Temperaturkorrektur angebracht.

Um aus den Zahlen der Spalten 9 der Tabellen 12 bis 15 die Verdünnungswärmen der entstandenen Natriumsalze ablesen zu können (Konzentrationsintervall Spalte 8) muss auch die Verdünnungswärme der Natronlauge bekannt sein.

$Na_2S,\ (x+2)H_2O$

$Na_2S,\ (y+2)H_2O$

$[H_2S],\ 2NaOH,\ xH_2O$

$[H_2S],\ 2NaOH,\ yH_2O$

Schema 6.

Neutralisationswärme fester Carbonsäuren und Verdünnungswärme der entstandenen Natriumsalze.

Die Verdünnungswärme des entstandenen Natriumsalzes ist gegeben durch

$$NW''_x - NW''_y + VW_{NaOH}; \tag{14}$$

NW''_x und NW''_y sind die Neutralisationswärmen der festen Säuren für die entstandene Endkonzentration x bzw. y, VW_{NaOH} ist die Verdünnungswärme der Natronlauge im Konzentrationsintervall xy (bei unseren Versuchen 0·09 – 0·013 Mol/Liter). Für diesen Konzentrationsunterschied ist die Verdünnungswärme der Natronlauge so klein[1]), dass eine Korrektur höchstens zwei Stellen der zweiten Dezimale in den Zahlen der Spalten 9 (Tabellen 12 bis 15) verändern würde. Ausserdem ist für Fumar- und Maleinsäure der Konzentrationsgang praktisch gleich, so dass die Korrektur bei einem Vergleich herausfällt[2]).

Die in den Tabellen 12 und 13 in Spalte 10 verzeichneten Mittelwerte wurden aus den Zahlen der Spalten 9 erhalten, wobei den oberen zwei Horizontalreihen grösseres Gewicht beigelegt wurde.

Bei den Messungen der Tabellen 14 und 15[3]) müssen wir bedenken, dass das gebildete primäre Natriumsalz in freie Säure (H_2S) und sekundäres Salz (S) dissoziiert[4]).

Ist b die Konzentration der zugefügten Natronlauge in Mol/Liter, so ist $[S]$ bzw. $[H_2S]$ gegeben durch:

$$\frac{b}{2+\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}. \tag{15}$$

Die wahre Konzentration des sauren Salzes $[HS]$ entspricht:

$$\frac{b\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}{2+\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}. \tag{16}$$

Wenn eine Säure dissoziiert (Dissoziationsrest $= \varrho$) und wir wollen den der Dissoziation entsprechenden Wärmeverlust oder -gewinn be-

[1]) Vgl. die Messungen von T. W. Richards und F. T. Gucker, loc. cit. [2]) Dass bei der Verdünnung oder beim Vergleich der Zahlen hydrolytische Erscheinungen nicht störend wirken können, ergibt sich bei Kenntnis der Dissoziationskonstanten aus den von N. Bjerrum aufgestellten Tabellen der Hydrolysengrade (Die alkalimetrische und acidimetrische Titration, Stuttgart 1914). [3]) Die Bedeutung der Zahlen in den einzelnen Spalten entspricht den Tabellen 12 und 13. [4]) Siehe z. B. W. Dieckmann und H. Hardt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1134. 1919, dort weitere Literatur.

rechnen, dann gilt bekanntlich, wenn W die Dissoziationswärme bedeutet:

$$W(1-\varrho). \tag{17}$$

Unser Gleichgewicht ist die Dissoziation des sauren Salzes zu sekundärem Salz und freier Säure. Der Dissoziationsrest ϱ ergibt sich nach (15) und (16):

$$\varrho = \frac{b\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}{b + b\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}. \tag{18}$$

Wenn J_1 die erste Ionisationswärme, J_2 die zweite Ionisationswärme bedeutet, wird die Dissoziation des sauren Salzes mit einem calorischen Effekt begleitet sein, der gegeben ist durch

$$(-J_1 + J_2)\left\{1 - \frac{b\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}{b + b\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}\right\}. \tag{19}$$

Unter jeweiliger Berücksichtigung des Vorzeichens von J_1 und J_2 wird (19) positiv oder negativ sein.

Wegen der Grösse des Quotienten $\frac{K_1}{K_2}$ für Maleinsäure[1]) ist ϱ hier gleich 1, so dass in Tabelle 14 der Mittelwert in Spalte 10 direkt aus den Werten der Spalte 9 gebildet werden kann.

Anders ist es bei Fumarsäure. Hier liegt $1-\varrho$ zwischen 0·17 und 0·15, so dass eine Korrektur angebracht werden muss. Die erste Ionisationswärme der Fumarsäure wurde aus der Temperaturabhängigkeit der ersten Dissoziationskonstanten nach Messungen von G. F. White und H. C. Jones[1]) bei 18° zu $+0{\cdot}37$ Cal/Mol berechnet[2]). Die zweite Dissoziationswärme kann für unsere Zwecke ausreichend genau berechnet werden nach

$$J_2 = \overline{2,3}'' - \overline{2,3}'. \tag{20}$$

Nach (12) und (13) ergibt sich aus den Zahlen der Tabellen 10, 13 und 15 ein Wert von $-0{\cdot}9 \pm 0{\cdot}1$ Cal/Mol[3]).

---

[1]) Die Dissoziationskonstanten der Fumar- und Maleinsäure entnehmen wir den Arbeiten von G. F. White und H. C. Jones (Am. chem. J. **44**, 159. 1910), E. E. Chandler (J. Am. chem. Soc. **30**, 694. 1908) und E. Larsson (Z. anorg. Ch. **125**, 281. 1922). [2]) Nach S. Arrhenius bedeutet +, dass bei der Dissoziation Wärme frei wird. [3]) Die Grösse der Unsicherheit ergibt sich nachträglich aus Tabelle 17.

In Spalte 1 der Tabelle 17 wurde der Wert $1-\varrho$ berechnet [ϱ nach (18)]. Die Werte b für die Berechnung von ϱ sind in Spalte 8a der Tabelle 15 angegeben. Aus J_1 und J_2 und Spalte 1 kann der Wert (19) berechnet werden, der in Cal/Mol in Spalte 2 der Tabelle verzeichnet ist. In Spalte 3 findet man den Wert $\overline{2,3}'$ in Cal/Mol, berechnet aus den Zahlen der Spalte 9 der Tabelle 15 und Q_W (Tabelle 10). Spalte 4 enthält die mit Spalte 2 korrigierten Werte und Spalte 5 den korrigierten Mittelwert aus Lösungswärme und erster Ionisationswärme der Fumarsäure in Cal/Mol. Ein Vergleich mit Spalte 10 der Tabelle 15 zeigt, dass die Dissoziation des primären Fumarats mit etwa 0·3 Cal/Mol verbunden ist.

Tabelle 17. Die Wärmetönung der Gleichgewichtsdissoziation des primären Fumarats zu sekundärem Salz und freier Säure.

1	2	3	4	5
0·17	— 0·22	— 7·86	— 7·64	
0·17	— 0·22	— 7·76	— 7·54	— 7·61
0·16	— 0·21	— 7·83	— 7·62	
0·15	— 0·19	— 7·81	— 7·66	

Die Zahlen der Spalte 3 der Tabelle 3 wurden aus den Tabellen 12, 13 und 10 nach (12) berechnet. Spalte 5 der Tabelle 17 enthält den in Spalte 2 der Tabelle 3 aufgenommenen Wert für die Lösungs- und erste Ionisationswärme der Fumarsäure. Die Zahl für Maleinsäure wurde aus Tabelle 14 und 10 nach (13) erhalten.

Die in Spalte 1 der Tabelle 3 angeführten „wahren“ Lösungswärmen[1]) der Fumar- und Maleinsäure können aus den Spalten 2 berechnet werden, wenn die ersten Ionisationswärmen der beiden Säuren bekannt sind. Für Fumarsäure haben wir den Wert bereits mitgeteilt. Ebenfalls aus Dissoziationsmessungen von G. F. White und H. C. Jones[2]) ergibt sich für die erste Ionisationswärme der Maleinsäure bei 18° + 0·26 Cal/Mol.

Die Fehler der Zahlen in Tabelle 3 dürften nicht grösser als eine Stelle in der ersten Dezimale sein. Das ist weniger als 1‰ der Verbrennungswärme der festen Säuren.

[1]) Wir sprechen deswegen von „wahrer“ Lösungswärme, weil bei einer unmittelbaren experimentellen Bestimmung der Lösungswärme entsprechend der elektrolytischen Dissoziation stets auch ein Teil der Ionisationswärme mit gemessen wird. [2]) G. F. White und H. C. Jones, loc. cit.

Zusammenfassung.

Bestimmung der spezifischen Wärme der Fumar- und Maleinsäuredimethylester und der Schmelzwärme des Maleinesters.

Berechnung der Verbrennungswärmen der festen Ester (—19°), der flüssigen Ester (+102°) und der gasförmigen Ester (+102°).

Im gasförmigen Zustand stimmen die Verbrennungswärmen der stereoisomeren Ester innerhalb der Versuchsfehler überein.

Im festen Zustand ist der cis-Ester messbar energiereicher als der trans-Ester. Eine Anzahl andere Eigenschaften deuten ebenfalls auf kleinere zwischenmolekulare Bindungsfestigkeiten im Kristall des cis-Esters (Molvolumen, Schmelzpunkte und Löslichkeiten der festen Ester).

Bestimmung und Berechnung der Lösungs- und der Ionisationswärmen der Fumar- und Maleinsäure.

Vergleich der Hydratationswärmen der sekundären und primären Ionen der Fumar- und Maleinsäure.

Vergleich der Bildungswärme der isomeren Moleküle und Ionen.

Die Bindungsfestigkeit zwischen den Molekülen der Fumarsäure ist um mehr als 2·5 Cal/Mol grösser als zwischen den Maleinsäuremolekülen. Zusammenhang der Kohäsionskräfte mit Kristallbau, Adsorptionsverhalten und anderen Eigenschaften.

Herr Prof. R. Kuhn hat mir bei dieser und den folgenden Mitteilungen durch seine wertvollen Ratschläge sehr geholfen, wofür ich meinen aufrichtigen Dank ausspreche. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

Zürich, Laborat. f. allgem. u. anal. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule.

Die zwischenmolekularen Bindungsfestigkeiten der *d*- und meso-Weinsäure und ihrer Methyl- und Äthylester.

Von

Albert Wassermann.

(Eingegangen am 11. 1. 30.)

Die zwischenmolekularen Kräfte der *d*- und meso-Weinsäure und ihrer Äthyl- und Methylester werden verglichen und mit anderen Eigenschaften dieser Verbindungen in Zusammenhang gebracht. Die auf gasförmigen Zustand umgerechneten Verbrennungswärmen stimmen für *d*- und meso-Körper sehr nahe überein.

Feste Racemate und ihre optisch aktiven Komponenten können sich in ihrem Energieinhalt unterscheiden. Wenn die Racemate in genügend verdünnter Lösung weitgehend zerfallen[1]), werden die Lösungswärmen[2]) der racemischen und der aktiven Verbindungen die Unterschiede in den Kohäsionskräften (Sublimationswärmen) zum Ausdruck bringen[3]). Führen wir die voneinander abweichenden Verbrennungswärmen auf verschiedene zwischenmolekulare Bindungsfestigkeiten zurück[4]), so wird der Energieinhalt verdünnter Lösungen (Summe aus Verbrennungs- und Lösungswärme) miteinander übereinstimmen (Tabelle 1).

Ebenso wie die undissoziierten Moleküle verhalten sich auch die primären Ionen in verdünnter wässeriger Lösung, was aus den Zahlen der folgenden Tabelle 2 zu erkennen ist.

---

[1]) M. Berthelot und E. Jungfleisch, Ann. Chim. [5] **4**, 151. 1875. F. M. Raoult, Z. physikal. Ch. **1**, 186. 1887. A. W. Stewart, J. chem. Soc. London **91**, 1537. 1907. A. E. Dunstan und F. B. Thole, J. chem. Soc. London **93**, 1815. 1908. A. Ladenburg, Lieb. Ann. **364**, 227. 1908. L. Marchlewski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 1560. 1892. B. L. Vanzetti, Atti Linc. [5] **22**, 328. 1913. G. Tammann, Z. physikal. Ch. **87**, 357. 1914. A. N. Campbell, J. chem. Soc. London **1929**, 1111.
[2]) In einem optisch inaktiven Lösungsmittel. [3]) Vgl. z. B. Schema 2 auf S. 421 der vorangehenden Arbeit. [4]) Vgl. S. 418 der vorangehenden Arbeit.

Tabelle 1. Verbrennungs- und Lösungswärmen von *d*- und *r*-Weinsäure und ihren Dimethylestern.

	Verbrennungswärme in Cal/Mol	Lösungswärme in Cal/Mol	Summe
d-Säure	276·0 ± 0·05 [1]	— 3·45 [3]	279·5
r-Säure	273·9 ± 0·06 [1]	— 5·68 [3]	279·6
d-Ester	618·56 [2]	— 2·77 [2]	621·3
r-Ester	617·60 [2]	— 3·43 [2]	621·0

Tabelle 2. Verbrennungs-, Lösungs- und erste Ionisationswärme der *d*- und *r*-Weinsäure.

	Verbrennungswärme in Cal/Mol	Lösungs- und erste Ionisationswärme in Cal/Mol	Summe
d-Säure	276·0	— 4·39	280·4
r-Säure	273·9	— 6·59	280.5

Die stärkeren Kohäsionskräfte im Kristall der Racemverbindung müssen sich auch in anderen Eigenschaften zu erkennen geben. Aus Tabelle 3 ist z. B. zu ersehen, dass der Traubensäure im Vergleich zur *d*-Säure ein höherer Schmelzpunkt, kleinere Löslichkeit und ein kleineres Molvolumen entspricht [4]).

Tabelle 3. Schmelzpunkte, Löslichkeiten und Molvolumina der *r*- und *d*-Weinsäure.

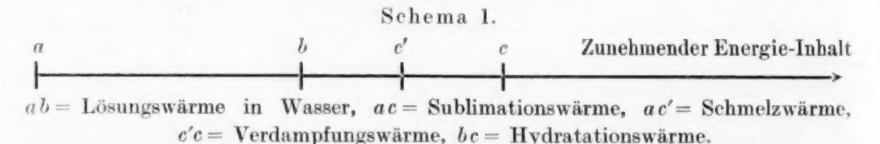
	Schmelzpunkt in Grad	Löslichkeit [5])	Molvolumen in Kubikzentimeter [6])
Traubensäure	206	kleiner	83·92
d-Weinsäure	170	grösser	85·31

[1]) J. Coops u. P. E. Verkade, Rec. Trav. chim. **44**, 983. 1925. [2]) E. Berner, A Contribution to the Thermochemistry of organic Compounds. Oslo 1926. Die Absolutgenauigkeit der Bernerschen Zahlen (vgl. P. E. Verkade und J. Coops jr., Rec. Trav. chim. **47**, 709. 1928) spielt für die vorliegenden Überlegungen keine Rolle. [3]) W. H. Perkin, J. chem. Soc. London **51**, 362. 1887, und zwar S. 367. Weitere Angaben über die Lösungswärmen von *d*- und *r*-Weinsäure siehe in den Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Erg.-Bd. I. [4]) Über die Anzahl der chemischen Moleküle der *d*- und *r*-Säure pro Elementarepiped vgl. T. W. Astbury (Pr. Roy. Soc. A **104**, 219. 1923), ferner A. Gerstäcker, H. Möller und A. Reis (Z. Krist. **66**, 421. 1927). [5]) C. A. Bischoff und P. Walden, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1817. 1889. [6]) Dichte der Traubensäure nach P. Groth, Chemische Kristallographie III, der *d*-Säure nach A. Reis und W. Schneider, Z. Krist. **69**, 62. 1928.

In vorliegender Mitteilung sollen, ebenso wie bei *d*- und Racemkörpern, die zwischenmolekularen Bindungsfestigkeiten der im Titel genannten meso-Verbindungen mit den Kohäsionskräften der entsprechenden aktiven Isomeren verglichen werden.

Wenn wir uns wie oben der Lösungswärmen bedienen wollen, um Aussagen über den Energieinhalt der gasförmigen Verbindungen zu machen, müssen wir bedenken, dass, wie in der vorangehenden Mitteilung, mit einer Verschiedenheit der Solvatationswärmen gerechnet werden muss. Es wurden deshalb auf experimentellem Wege die Hydratationswärmen von *d*- und meso-Weinsäurediäthylester miteinander verglichen. Dazu war es notwendig, die Schmelzwärmen und die Lösungswärmen der beiden Ester zu bestimmen.

Schema 1.



ab = Lösungswärme in Wasser, ac = Sublimationswärme, ac' = Schmelzwärme, $c'c$ = Verdampfungswärme, bc = Hydratationswärme.

Da die Verdampfungswärmen der beiden Ester nach den Siedepunktsbestimmungen von R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg[1]) als identisch angesehen werden können, und auch die spezifischen Wärmen der (flüssigen) Ester nahe übereinstimmen, darf für einen Vergleich von bc statt der Sublimationswärme die Schmelzwärme verwendet werden. In Spalte 3 der folgenden Tabelle 4 sind die Hydratationswärmen bc' auf diese Weise erhalten worden.

Tabelle 4. Schmelz-, Lösungs- und Hydratationswärmen des *d*- und meso-Weinsäurediäthylesters.

	Schmelzwärme in Cal/Mol	Lösungswärme in Cal/Mol	Hydratationswärme (bc') in Cal/Mol
Mesoester	— 5·2 (25°)	— 2·2 (25°)	+ 3·0
d-Ester	— 3·6 (18°)	— 0·5[2]) (25°)	+ 3.1

Die Hydratationswärmen des *d*- und meso-Diäthylesters stimmen innerhalb der für die folgenden Überlegungen notwendigen Genauig-

[1]) R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 483. 1928. Beim Siedepunkt ist Traubensäureester vollständig in seine Komponenten zerfallen. Vgl. die in Anm. 1 auf S. 446 zitierten Arbeiten. [2]) Eine Angabe über die Temperaturänderung beim Mischen des flüssigen *d*-Esters mit Wasser machte T. S. Patterson und H. H. Montgomerie (J. chem. Soc. London **95**, 1128. 1909, und zwar S. 1136).

keit überein. Man darf daraus schliessen, dass auch bei den Dimethylestern und den freien Säuren den *d*- und meso-Verbindungen eine annähernd gleich grosse Hydratationswärme entspricht[1]) (± 0·1 Cal/Mol). Über die Absolutwerte können wir natürlich keine Aussagen machen.

Die algebraische Summe aus Verbrennungs- und Lösungswärme (Spalte 3 der Tabelle 5) erlaubt uns also, ebenso wie in Tabelle 1, die zwischenatomaren und zwischenmolekularen Bindungsfestigkeiten der meso-Verbindungen mit den entsprechenden aktiven Isomeren zu vergleichen.

Tabelle 5. Verbrennungs- und Lösungswärmen von *d*- und meso-Weinsäure und ihren Dimethyl- und Diäthylestern.

	Verbrennungswärme in Cal/Mol	Lösungswärme in Cal/Mol	Summe
d-Weinsäure	276·0 ± 0·05 [2])	— 3·68 [4])	279·68
meso-Weinsäure	276·6 ± 0·05 [2])	— 2·83 [5])	279·43
d-Weinsäuredimethylester	618·56 [3])	— 2·72 [3])	621·3 [6])
meso-Weinsäuredimethylester	618·06 [3])	— 3·67 [3])	621·7 [6])
d-Weinsäurediäthylester	926·69 [7])	— 0·52	927·2
meso-Weinsäurediäthylester	925·72 [7])	— 2·16	927·9

[1]) Das wird auch zutreffen, wenn die freien Säuren in ihren Konfigurationen nicht den Estern entsprechen sollten. Vgl. dazu aber J. Coops, Akad. Amsterdam Versl. **29**, 368. 1920. J. Bösecken, Chem. Weekbl. **19**, 297. 1922. A. Skrabal und L. Herrmann, Monatsh. Ch. **43**, 642. 1922. [2]) J. Coops und P. E. Verkade, loc. cit., Anm. 1, S. 447. [3]) E. Berner, loc. cit. [4]) Die vorliegenden Bestimmungen der Lösungswärme der *d*-Weinsäure in Wasser (Anm. 3, S. 447) sind mit unseren Zahlen nicht direkt vergleichbar (Konzentration, Temperatur). Die Abweichungen sind aber nicht sehr gross oder liegen in der erwarteten Richtung. [5]) Die Lösungswärme der meso-Weinsäure wurde unseres Wissens bisher nur von M. Berthelot und E. Jungfleisch bestimmt (loc. cit.). Die Messung dieser Autoren (— 5·24 Cal/Mol), die auch in die Tabellen von Landolt-Börnstein (5. Aufl., Erg.-Bd. 1) aufgenommen wurde, ist unvereinbar mit unseren Bestimmungen. Unter Benutzung des Wertes von M. Berthelot und E. Jungfleisch werden J. Coops und P. E. Verkade (loc. cit.) zu der Annahme geführt, die gasförmige meso-Säure sei energiereicher als die *d*-Säure. [6]) Aus dem Unterschied von 0·6 ‰ schliesst E. Berner (loc. cit.), dass die wässerige Lösung des meso-Esters messbar energiereicher sei. Auch die Lösungen von *d*- und *r*-Ester (Tabelle 1) unterscheiden sich um fast denselben Betrag. [7]) Mit Hilfe der Schmelzwärmen rückwärts berechnet aus den Verbrennungswärmen der flüssigen Ester. Diese stimmen auf 0·7 ‰ überein (E. Berner, loc. cit.). Auf den Gaszustand umgerechnet dürfte die Differenz noch etwas kleiner werden (Siedepunkte).

Die Zahlen der Spalte 3 stimmen auf 1‰ der Verbrennungswärmen überein (bei den Estern ist die Übereinstimmung etwas besser).

Aus der Auflösungswärme der festen Säuren in einem Äquivalent wässeriger Lauge kann man die Summe aus Lösungs- und erster Ionisationswärme berechnen. Diese und die Verbrennungswärmen ergeben den Energieinhalt der primären Ionen in Lösung[1]). Wie aus Spalte 3 der Tabelle 6 ersichtlich ist, stimmen auch diese Zahlen nahe überein.

Tabelle 6. Verbrennungs-, Lösungs- und erste Ionisationswärmen der *d*- und meso-Weinsäure.

	Verbrennungswärme in Cal/Mol	Lösungs- und erste Ionisationswärme in Cal/Mol	Summe
d-Weinsäure . .	276·0 [2])	— 4·39	280·4
meso-Weinsäure	276·6 [2])	— 3·92	280·5

Aus Tabelle 5 ist zunächst ersichtlich, dass die Sublimationswärme (Kohäsionskräfte) der *d*-Weinsäure grösser ist als die der meso-Verbindung. Damit stehen auch andere Eigenschaften der beiden Säuren in Zusammenhang (Tabelle 7).

Tabelle 7. Schmelzpunkte, Löslichkeiten, Molvolumina und Adsorptionsverhalten der *d*- und meso-Weinsäure.

	Schmelzpunkt in Grad	Löslichkeit[3])	Molvolumen in Kubikzentimeter[4])	Adsorptionsverhalten[5])
d-Säure . . .	170	kleiner	85·31	wird besser adsorbiert
meso-Säure .	150	grösser	89·64	wird schlechter adsorbiert

Den grösseren Kohäsionskräften der *d*-Säure entspricht bessere Adsorbierbarkeit an Kohle[6]), höherer Schmelzpunkt und geringere

[1]) Vgl. Schema 3 auf S. 421 der vorangehenden Arbeit. [2]) J. Coops und P. E. Verkade, loc. cit., Anm. 1, S. 447. [3]) C. A. Bischoff und P. Walden, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, loc. cit. [4]) Die Dichteangaben nach W. Schneider und A. Reis und W. Schneider (Z. Krist. **69**, 49, 62. 1928). [5]) N. Schilow und B. Nekrassow, Z. physikal. Ch. **130**, 65. 1927. Ferner R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, loc. cit. [6]) Siehe S. 427 der vorangehenden Arbeit.

Löslichkeit. Wenn wir annehmen, dass der Raumbedarf der chemischen Moleküle im Kristall für *d*- und meso-Verbindung gleich gross ist, ergibt sich für die *d*-Säure aus dem Vergleich der Molvolumina eine dichtere Packung der Moleküle. Dies wird bestätigt und erweitert durch die röntgenographische Untersuchung der Säuren durch A. REIS[1]) und W. SCHNEIDER[1]).

Eine weitere Betrachtung der Tabelle 5 zeigt, dass im Gegensatz zu den freien Säuren die Moleküle der meso-Ester durch stärkere Kräfte zusammengehalten werden als die Moleküle der *d*-Ester. In der Tat zeigt der *d*-Weinsäurediäthylester einen tieferen Schmelzpunkt, höhere Löslichkeit, grösseres Molvolumen und kleinere Schmelzwärme als der meso-Ester.

Tabelle 8. Schmelzpunkte, Molvolumina, Löslichkeiten und Schmelzwärmen des *d*- und meso-Weinsäurediäthylesters.

	Schmelzpunkt in Grad	Molvolumen in Kubikzentimeter	Löslichkeit in Benzin[2])	Schmelzwärme in Cal/Mol
d-Ester	18	164·9	0·53	— 3·63 (18°)
meso-Ester . . .	55	159·8	0·11	— 5·21 (25°)

Auch bei den Dimethylestern schmilzt der meso-Ester (111°) höher als der *d*-Ester (61° und 48°).

Es bedurfte der mühsamen Untersuchungen von J. COOPS, P. E. VERKADE und E. BERNER, um die geringen Unterschiede der Verbrennungswärmen bei den besprochenen Verbindungen festzulegen. Während aber die genannten Forscher ihre Ergebnisse dahin deuten, dass die zwischenatomaren Bindungsfestigkeiten der hier besprochenen meso-Verbindungen kleiner sind als die der *d*-Körper, kommen wir durch die vorliegenden Experimente zur folgenden Auffassung: Im gasförmigen Zustand stimmen die Verbrennungswärmen der meso-Weinsäure und ihrer Dimethyl- und Diäthylester auf mindestens $1^0/_{00}$ mit den entsprechenden *d*-Isomeren überein. Überall dort, wo der Energieinhalt der festen Stoffe um einen grösseren Betrag voneinander abweicht (vor allem also bei den freien Säuren), ist der Unterschied auf eine Verschiedenheit der zwischenmolekularen Kräfte (analog *d*-Racem) zurückzuführen.

---

[1]) W. SCHNEIDER und A. REIS und W. SCHNEIDER (Z. Krist. **69**, 49, 62. 1928).
[2]) Bei 0° in Gramm Ester pro 100 g Lösung.

Versuchsteil.

1. Präparate.

d-Weinsäurediäthylester wurde wasserfrei in reinem Zustand aus einem Kahlbaumschen Präparat nach der Vorschrift von T. M. LOWRY und J. O. CUTTER[1]) dargestellt. Der Ester zeigte den konstanten Schmelzpunkt + 18·0° und siedet (12 mm) bei 153·0° (korrigiert).

Reiner meso-Weinsäurediäthylester wurde mir von Herrn Dr. TH. WAGNER-JAUREGG freundlichst zur Verfügung gestellt. Der aus einer Mischung von absolutem Alkohol und Benzin wiederholt umkristallisierte Ester schmilzt in Übereinstimmung mit R. KUHN und TH. WAGNER-JAUREGG[2]) bei 55°.

Meso-Weinsäure wurde nach den Angaben von J. COOPS und P. E. VERKADE[3]) erhalten und viermal aus wenig Wasser umkristallisiert. Zunächst wurde nach COOPS und VERKADE bei Zimmertemperatur, dann bei 90° über P_2O_5 im Vakuum zu Gewichtskonstanz getrocknet. Über die Schmelzpunkte der wasserfreien meso-Weinsäure findet man in der Literatur sehr verschiedene Angaben[4]). Der Schmelzpunkt meiner Säure lag konstant bei 149 ± 2°[5]).

Äquivalentgewicht berechnet 75·0, gefunden 75·1.

0·3650 g Säure entsprechen 0·1951 g $NaOH$[6]).

Eine 5%ige Lösung zeigte im 2 dm-Rohr keine messbare Drehung.

Die Darstellung der wasserfreien Traubensäure erfolgte ebenfalls nach den Angaben von J. COOPS und P. E. VERKADE[7]). Es wurde wiederholt aus Wasser umkristallisiert und wie oben getrocknet. Schmelzpunkt 206°.

Äquivalentgewicht gefunden 74·8.

0·2560 g Säure entsprechen 0·1715 g $NaOH$[6]).

Eine 3%ige Lösung erwies sich wie oben als inaktiv.

Die *d*-Weinsäure war ein analysenreines Präparat von Merck. Nach scharfem Trocknen lag der Schmelzpunkt bei 170°, und ändert sich nicht nach Umkristallisieren aus Wasser.

Äquivalentgewicht gefunden 75·1.

0·3633 g Säure entsprechen 0·1944 g $NaOH$[6]).

---

[1]) T. M. LOWRY und J. O. CUTTER, J. chem. Soc. London **121**, 532. 1922. [2]) R. KUHN und TH. WAGNER-JAUREGG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 503. 1928. [3]) J. COOPS und P. E. VERKADE, loc. cit. [4]) Vgl. z. B. L. LONGCHAMBON, C. r. **182**, 473. 1926. [5]) In Übereinstimmung mit der Angabe von W. SCHNEIDER (Z. Krist. **69**, 49. 1928). [6]) Titer der Lauge siehe Tabelle 11 der vorangehenden Arbeit. [7]) J. COOPS und P. E. VERKADE, loc. cit.

2. Schmelzwärmen, Dichten und Löslichkeiten des *d*- und meso-Weinsäurediäthylesters.

Die Schmelzwärme des *d*-Weinsäurediäthylesters bei seinem Schmelzpunkt wurde nach dem Mischungsverfahren in dem auf S. 430 beschriebenen Calorimeter bestimmt. Zunächst haben wir deshalb die mittlere spezifische Wärme des flüssigen *d*-Esters ermittelt. Die Bedeutung der Zahlen in den Spalten der Tabellen 9, 10 und 11 entspricht den Tabellen 6 und 7 der vorangehenden Arbeit. Dort findet man auf S. 433 die Formel für die Schmelzwärme, aus der ersichtlich ist, dass man auch die spezifische Wärme des festen Esters benötigt. In Tabelle 10 wurde deshalb die mittlere spezifische Wärme des festen meso-Esters bestimmt. Wie bei der Schmelzwärme des Maleinesters wurde $T_S - T_A$ so gewählt, dass ein Fehler von 10% in c_{fest} nur einen Fehler von 1% in der Schmelzwärme des *d*-Esters ausmacht. Auch $\tau - T_S$ ist hier derart, dass eine Änderung von 8% in $c_{\text{flüssig}}$ nur einer Änderung von 1% in der Schmelzwärme entspricht. Deswegen kann der Fehler auch vernachlässigt werden, der dadurch entsteht, dass die mittlere spezifische Wärme nicht in genau demselben Intervall ermittelt wurde, wie bei den Bestimmungen der Schmelzwärme, und dass statt c_{fest} (*d*-Ester), c_{fest} (meso-Ester) verwendet wurde. Aus Tabelle 9 und 11 ergibt sich übrigens im flüssigen Zustand grosse Ähnlichkeit in den spezifischen Wärmen der isomeren Ester.

In Tabelle 12 findet man die Messungen der Schmelzwärme des *d*-Esters. Die Bedeutung der Zahlen entspricht der Tabelle 8 der vorangehenden Arbeit. Die maximale Abweichung vom Mittelwert der Schmelzwärme (—3·63 Cal/Mol) beträgt 0·05 Cal/Mol = 0·07‰ der Verbrennungswärme des Esters.

Tabelle 9.

Spezifische Wärme des flüssigen *d*-Weinsäurediäthylesters.

1	2	3	4	5	6	7
8·7944	324·3	+ 98·65	+ 25·99	+ 0·999	0·451	0·46
8·7944	320·6	+ 98·81	+ 26·51	+ 1·037	0·451	0·47

Tabelle 10.

Spezifische Wärme des festen meso-Weinsäurediäthylesters.

1	2	3	4	5	6	7
5·004	322·4	— 12·86	+ 24·14	— 0·245	0·447	0·34
5·004	321·6	— 13·46	+ 24·13	— 0·244	0·447	0·33

Tabelle 11. Spezifische Wärme des flüssigen (unterkühlten) meso-Weinsäurediäthylesters.

1	2	3	4	5	6	7
4·989	320·5	+ 99·33	+ 25.62	+ 0·635	0·451	0·46
4·989	320·5	+ 98·99	+ 25·28	+ 0·634	0·451	0·46

Tabelle 12. Schmelzwärme des *d*-Weinsäurediäthylesters.

1	2	3	4	5	6
9·371	322·2	+ 0·78	+ 24·40	− 0·801	3·65
9·378	321·1	+ 1·60	+ 24·81	− 0·803	3·67
8·860	321·7	+ 0·62	+ 24·70	− 0·7566	3·58

Der meso-Weinsäurediäthylester neigt stark zur Bildung unterkühlter Lösungen (ebenso verhält sich der *d*-Ester). Infolge dieser Eigenschaft war es möglich, die Schmelzwärme des meso-Esters nicht beim Schmelzpunkt, sondern bei 25° zu bestimmen. Der Ester wurde in die auf S. 429 beschriebene Silberhülse gefüllt, auf etwa 60° erwärmt, der Deckel entfernt und in das Calorimeter eingestellt. Man wartet, bis vollkommenes Temperaturgleichgewicht hergestellt ist (längstens nach 10 Minuten) und verursacht spontane Kristallisation durch Einbringen eines kleinen Kristalls. In Tabelle 13 befindet sich in Spalte 1 die Einwaage des meso-Esters in Gramm, in Spalte 2 der Wasserwert des ganzen Systems in cal/Grad, in Spalte 3 die korrigierte Temperaturerhöhung des Calorimeters in Grad Celsius, in Spalte 4 die Anfangstemperatur des Calorimeters und in Spalte 5 die Schmelzwärme des meso-Weinsäurediäthylesters in Cal/Mol. Die maximale Abweichung vom Mittelwert (5·21) beträgt 0·12 Cal/Mol = 0·13 ‰ der Verbrennungswärme des Esters.

Tabelle 13. Schmelzwärme des meso-Weinsäurediäthylesters.

1	2	3	4	5
5·004	323·6	+ 0·382	25·3	5·09
5·004	323·1	+ 0·400	25·2	5·31
5·004	323·0	+ 0·392	24·4	5·22

Zur Dichtebestimmung der beiden festen Diäthylester wurde das in Fig. 4 auf S. 435 abgebildete Pyknometer benutzt. Bei 0·0° entsprach das Volumen 8·5237 g Wasser (Mittel aus drei Bestimmungen). Als Sperrflüssigkeit verwendeten wir eine an den Estern gesättigte

Benzinlösung von $d_{\frac{0 \cdot 0}{4}} = 0{\cdot}7257$ (Mittel aus zwei Bestimmungen). Vor dem Einfüllen der Sperrflüssigkeit (durch den G. F. HÜTTIGschen Aufsatz) wurde einige Stunden bei —50° und 0·2 mm evakuiert.

Tabelle 14. Dichten des festen *d*- und meso-Weinsäurediäthylesters bei 0°.

	Einwaage Ester g	Sperrflüssigkeit g	$d_{\frac{0 \cdot 0}{4}}$	Mittelwert
meso-Ester	1·625	5·2638	1·280	
	2·517	4·7706	1·300	1·290
	2·517	4·6582	1·290	
d-Ester	4·7227	3·4401	1·248	
	4·7227	3·4403	1·247	1·250
	7·2630	1·9977	1·256	

Die Löslichkeiten der beiden Ester (Tabelle 8) wurden bei 0·0° in dem als Sperrflüssigkeit verwendeten Benzin bestimmt. Die Lösungen wurden bei Zimmertemperatur gesättigt und dann mehrere Stunden in Eis gestellt (Reiben mit Glasstab), und mit der R. FLATTschen[1]) Wägepipette die gesättigte Lösung vom Niederschlag abgetrennt. Das Benzin wurde vorsichtig am Wasserbad entfernt und die zurückbleibenden Ester im Exsiccator über P_2O_5 und Paraffin bei gewöhnlichem Druck konstant getrocknet. Mit jedem Versuch wurde ein Leerversuch gleichzeitig ausgeführt.

3. Lösungswärmen der *d*- und meso-Weinsäure und ihrer Diäthylester.

Die Lösungswärmen wurden ebenfalls in dem auf S. 430 der vorangehenden Arbeit beschriebenen Calorimeter ausgeführt. Durch das im Deckel befindliche Loch *d* wurde ein dünnwandiges Reagensglas eingebracht, in dem sich die zu lösende Verbindung befand. Durch einen Glasstab, der luftdicht in einem Gummistopfen beweglich war, konnte nach erfolgtem Temperaturausgleich der Boden des Reagensglases zertrümmert werden. Der „Leereffekt" des Einstossens war unmessbar klein.

In Spalte 1 der Tabelle 15 finden wir die Einwaage in Gramm, in Spalte 2 die Endkonzentration in Mol/1000 g Lösung, in Spalte 3 die Endkonzentration in Mol/1000 cm³ Lösung, in Spalte 4 die Anfangstemperatur des Calorimeters in Grad Celsius, in Spalte 5 die beobachtete Temperaturänderung, in Spalte 6 die nach W. A. ROTH korri-

[1]) R. FLATT, loc. cit., S. 436.

Tabelle 15. Lösungswärmen (in Wasser) der *d*- und meso-Weinsäure und des *d*- und meso-Weinsäurediäthylesters.

		1	2	3	4	5	6	7	8
d-Säure. .	*a*	5·614	0·1224	0·1217	18·8	— 0·4105	— 0·422	326·3	— 3·680
	b	5·614	0·1224	0·1217	18·5	— 0·410	— 0·421	326·5	— 3·674
m-Säure .	*c*	5·614	0·1224	0·1217	18·7	— 0·315	— 0·323	326·5	— 2·819
	d	5·614	0·1224	0·1217	18·7	— 0·317	— 0·323	326·7	— 2·821
d-Ester. .	*e*	2·692	0·03930	—	24·9	+ 0·116	+ 0·115	354	+ 3·12
	f	2·763	0·03930	—	24·9	+ 0·118	+ 0·115	363	+ 3·11
m-Ester .	*g*	2·43	0·0393	—	25·3	— 0·069	+ 0·080	321	— 2·18
	h	2·24	0·0393	—	25·4	— 0·070	+ 0·078	298	— 2·14

gierte Temperaturänderung, in Spalte 7 den Wasserwert des gesamten Systems in cal/Grad und in Spalte 8 die Lösungswärme in Cal/Mol. Die Wasserwerte in Spalte 7 wurden nach jedem Versuch durch elektrische Aufheizung bestimmt[1]). In Tabelle 16 bringen wir als Beispiel der Wasserwertbestimmung je einen Versuch an *d*- und meso-Weinsäurelösungen (Versuch a und c aus Tabelle 15). Der Heizer hatte bei allen Bestimmungen einen Widerstand von 11·68 Ω. In Spalte 1 steht die Heizdauer in Sekunden, in Spalte 2 die Heizspannung in Volt (gemittelt, Ablesungen alle 30 Sekunden), in Spalte 3 die beobachtete und in Spalte 4 die korrigierte Temperaturerhöhung in Grad Celsius, in Spalte 5 die spezifische Gangänderung in Grad Celsius und in Spalte 6 der Wasserwert in cal/Grad.

Tabelle 16. Wasserwertbestimmungen zu Tabelle 15.

	1	2	3	4	5	6
a	420·0	6·177	1·020	1·005	0·0080	326·3
c	420·0	6·179	1·011	1·005	0·0079	326·5

Da die Dichten der Lösungen der *d*- und meso-Weinsäure im Wasser noch in der vierten Dezimale übereinstimmen, ergibt sich aus den Wasserwertbestimmungen nahe Übereinstimmung der spezifischen Wärme der Lösungen. Der Temperaturkoeffizient der Lösungswärmen kann demnach nicht sehr verschieden sein.

In Tabelle 4 wurde aus der Schmelzwärme des *d*-Esters (18°) und der in Tabelle 15 verzeichneten Lösungswärme des flüssigen Esters (25°) die Lösungswärme des festen Esters für 25° berechnet. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit der Schmelzwärme im Intervall

[1]) Vgl. auch S. 413 und 414.

von 7° vernachlässigt. Der dadurch bewirkte Fehler kann höchstens 4 bis 5 Einheiten in der zweiten Dezimale ausmachen. Ebenso gross ist die Unsicherheit des Wertes der Schmelzwärme. Die Lösungswärme des festen d-Weinsäurediäthylesters (bei 25°) ist also mit einer Unsicherheit von etwa 0·1 Cal/Mol behaftet.

4. Lösungs- und Ionisationswärme der Weinsäuren im Wasser[1]).

In Tabelle 17, 18 und 19 sind die Zahlenangaben enthalten über die Neutralisationswärmen der festen Weinsäuren in 1 Mol $NaOH$. Die Bedeutung der Zahlen in den einzelnen Spalten entspricht der Tabelle 15 der vorangehenden Arbeit.

Tabelle 17. Neutralisationswärme der festen Traubensäure in 1 Mol $NaOH$.

1	2	3	4	5	6	7	8a	9	10
18·41	− 0·002	442	4·27	6·922	140·8	2·9691	0·08338	7·116	
18·28	− 0·003	442	3·27	5·049	103·6	2·1815	0·06044	7·125	7·09
18·47	+ 0·009	412	1·62	2·173	49·7	1·0597	0·02961	7·03	

Tabelle 18. Neutralisationswärme der festen d-Weinsäure in 1 Mol $NaOH$.

1	2	3	4	5	6	7	8a	9	10
18·29	− 0·0058	432	5·20	8·8604	177·0	2·8687	0·08539	9·257	
17·90	0	430	4·56	6·8542	140·5	2·2505	0·06189	9·366	
18·54	− 0·041	434	5·21	7·7866	139·5	2·2467	0·06139	9·316	9·30
18·54	− 0·0043	402	2·69	3·3292	67·7	1·0950	0·03065	9·279	
18·8	− 0·071	428	5·57	8,3138	136·2	2·2012	0·06067	9·286	

Tabelle 19. Neutralisationswärme der festen meso-Weinsäure in 1 Mol $NaOH$.

1	2	3	4	5	6	7	8a	9	10
18·94	− 0·080	423	6·69	10·83	180·0	2·7775	0·08591	9·723	
18·56	− 0·104	430	6·28	9·631	147·8	2·2739	0·06291	9·753	9·73
18·87	+ 0·026	398	2·45	2·883	71·77	1·1025	0·03077	9·770	
18·48	+ 0·028	382	3·02	3·073	74·6	1·1482	0·03155	9·750	

Um den Einfluss der Temperatur (Spalte 1) auf die Wärmetönungen (Spalte 9) beurteilen zu können, wurde in Tabelle 20 die spezifische Wärme der wässerigen Lösungen der Mononatriumsalze

---

[1]) Vgl. die vorangehende Arbeit S. 436 ff.

der d- und meso-Weinsäuren bestimmt[1]). Die Tabelle entspricht der Tabelle 16 der vorangehenden Arbeit. In Spalte 7 steht die Konzentration der zur Herstellung der Natriumsalzlösungen verwendeten Natronlauge in Mol/1000 g Lösung. Die Spalten a, b, c sind die Messungen an der d-Säure, d und e entsprechen der meso-Säure.

Tabelle 20. Spezifische Wärme der wässerigen Lösungen der Mononatriumsalze der d- und meso-Weinsäure.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	300·0	18·7	6·122	540·0	1·294	320·1	0·09062	1·007	0·995
b	303·6	18·5	6·116	600·0	1·420	323·5	0·06859	1·005	0·995
c	301·3	19·1	6·287	420·0	1·052	322·3	0·03445	1·002	0·998
d	300·3	18·8	6·254	420·0	1·050	320·2	0·09269	1·008	0·995
e	298·8	18·5	6·254	420·0	1·055	318·7	0·06948	1·005	0·995

Unter Benutzung der spezifischen Wärme der festen Säure[2]) ergibt sich für die d-Weinsäure $\frac{dNW'}{dt} \sim 90$ cal/Mol/Grad. In den Mittelwerten der Spalten 9 der Tabellen 17 bis 19 (Spalte 10) wurde keine Temperaturkorrektur angebracht. Die dadurch entstehende Unsicherheit übersteigt jedoch nicht 2 bis 3 Einheiten der zweiten Dezimale.

Um die Gleichgewichtsdissoziation der primären Natriumsalze berücksichtigen zu können, müssen die ersten und zweiten Ionisationswärmen bekannt sein[3]). Aus Tabelle 15, 18 und 19 berechnen wir zunächst folgende erste Ionisationswärme:

$$d\text{-Weinsäure: } J_1 = -0{\cdot}8 \text{ Cal/Mol}$$
$$\text{meso-Weinsäure: } J_1 = -1{\cdot}2 \text{ Cal/Mol.}$$

Die Berechnung der zweiten Ionisationswärme wird ermöglicht[4]) durch die Messungen der Tabelle 21 und 22. Die Bedeutung der einzelnen Spalten entspricht den Tabellen 12 und 13 der vorangehenden Arbeit.

---

[1]) Die spezifische Wärme der Lösung des Mononatriumsalzes der d-Weinsäure hat bereits T. W. Richards und F. T. Gucher genau bestimmt (J. Am. chem. Soc. **47**, 1876. 1925). [2]) M. Padoa, Gazz. **52**, 202. 1922. [3]) Für die d-Weinsäure liegen bereits Messungen vor: J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, S. 762. Leipzig 1882. Ferner H. v. Steinwehr, Z. physikal. Ch. **38**, 185. 1901. [4]) Vgl. die vorangehende Arbeit S. 443, Gleichung (20).

Tabelle 21. Neutralisationswärme der festen *d*-Weinsäure in 2 Mol $NaOH$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18·79	— 0·014	468	5·35	8·958	172·3	1·2286	0·03353	21·03	
18·63	— 0·014	478	5·20	8·987	174·2	1·2536	0·03385	20·85	
18·12	— 0·012	477	5·26	9·035	177·2	1·2450	0·03351	21·36	21·05
18·22	— 0·004	524	2·71	4·359	89·22	0·6374	0·01382	21·00	
18·50	+ 0·010	517	2·41	3·874	86·22	0·6179	0·01363	20·94	
18·44	— 0·003	522	2·70	4·388	90·01	0·6386	0·01398	21·15	

Tabelle 22. Neutralisationswärme der festen meso-Weinsäure in 2 Mol $NaOH$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18·53	— 0·003	440	5·14	8·067	161·7	1·1618	0·03200	20·88	
18·20	— 0·012	479	4·76	8·262	162·3	1·1701	0·03144	20·81	
18·31	0	536	2·51	4·164	87·19	0·6212	0·01328	21·06	20·84
18·30	— 0·001	539	2·49	4·114	85·61	0·6178	0·01324	20·76	
18·30	— 0·004	527	2·56	4·173	85·23	0·6152	0·01342	20·79	
18·30	+ 0·005	538	2·47	4·085	88·27	0·6392	0·01356	20·72	

Es ergibt sich für die zweite Ionisationswärme[1]):

$$d\text{-Weinsäure: } J_2 = -2{\cdot}0 \text{ Cal/Mol}$$
$$\text{meso-Weinsäure: } J_2 = -2{\cdot}6 \text{ Cal/Mol.}$$

Da die ersten und zweiten Dissoziationskonstanten der *d*-Weinsäure (bzw. der Traubensäure) und der meso-Weinsäure bekannt sind[2]), können wir die Spaltung der sauren Salze in neutrale Salze in den Messungen der Tabellen 17, 18 und 19 berücksichtigen[3]). Wegen des gleichen Vorzeichens der ersten und zweiten Ionisationswärme (in beiden Fällen wird bei der Dissoziation Wärme absorbiert) beträgt die Korrektur nur etwa 1% der Summe aus Lösungs- und erster Ionisationswärme. Trotzdem wurde die Korrektur in den Tabellen 23 bis 25 angebracht. Die Bedeutung der Zahlen entspricht der Tabelle 17 der vorangehenden Arbeit. In den Spalten 5 sind die korrigierten Mittelwerte der Summe aus Lösungs- und erster Ionisationswärme in Cal/Mol verzeichnet. Diese auf etwa 1% genauen Zahlen wurden in die Tabellen 2 und 6 aufgenommen.

---

[1]) Durch nachträgliche Berücksichtigung der Zahlen aus Spalte 5 der Tabellen 24 und 25 ergeben sich Abweichungen, die höchstens gleich sind 0·1 Cal/Mol.
[2]) R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, loc. cit. [3]) Vgl. Gleichung (19) und Tabelle 17 der vorangehenden Arbeit.

Tabelle 23. Wärmetönung der Gleichgewichtsdissoziation des primären Natriumsalzes der Traubensäure zu sekundärem Salz und undissoziierter Säure.

1	2	3	4	5
0·19	— 0·04	— 6·61	— 6·57	
0·19	— 0·04	— 6·60	— 6·56	— 6·59
0·19	— 0·04	— 6·69	— 6·65	

Tabelle 24. Wärmetönung der Gleichgewichtsdissoziation des primären Natriumsalzes der *d*-Weinsäure zu sekundärem Salz und undissoziierter Säure.

1	2	3	4	5
0·19	— 0·04	— 4·50	— 4·46	
0·19	— 0·04	— 4·38	— 4·34	
0·19	— 0·04	— 4·40	— 4·36	4·39
0·20	— 0·04	— 4·44	— 4·40	
0·19	— 0·04	— 4·42	— 4·38	

Tabelle 25. Wärmetönung der Gleichgewichtsdissoziation des primären Natriumsalzes der meso-Weinsäure zu sekundärem Salz und undissoziierter Säure.

1	2	3	4	5
0·13	— 0·05	— 3·98	— 3·93	
0·11	— 0·04	— 3·97	— 3·93	3·92
0·09	— 0·04	— 3·93	— 3·89	
0·09	— 0·04	— 3·97	— 3·93	

Aus den Tabellen 24 und 25 und 15 können nunmehr die ersten Ionisationswärmen für *d*- und meso-Weinsäure etwas genauer berechnet werden:

$$d\text{-Weinsäure: } J_1 = -\,0{\cdot}71 \text{ Cal/Mol}$$

$$\text{meso-Weinsäure: } J_1 = -\,1{\cdot}10 \text{ Cal/Mol.}$$

Mit diesen Werten wollen wir die Wirkung der elektrolytischen Dissoziation auf die Werte der Spalte 8 (a bis d) der Tabelle 15 berechnen.

Der Dissoziationsgrad α einer Säure ist bekanntlich gegeben durch

$$\alpha = \frac{K}{K + \sqrt{\frac{K^2}{4} + K\,[A]} - \frac{K}{2}};$$

K ist die Dissoziationskonstante und $[A]$ die Bruttokonzentration der Säure (Spalte 3 der Tabelle 15). Setzt man die Werte ein, so erhält man:

$$d\text{-Weinsäure: } J_1 \alpha = 0{\cdot}08 \text{ Cal/Mol}$$
$$\text{meso-Weinsäure: } J_1 \alpha = 0{\cdot}08 \text{ Cal/Mol.}$$

Der beim Auflösungsvorgang durch die elektrolytische Dissoziation bewirkte thermische Effekt ist bei beiden Säuren innerhalb der hier erforderlichen Genauigkeit gleich gross. In die Tabelle 5 wurden deshalb die unkorrigierten Lösungswärmen der Tabelle 15 aufgenommen.

Zusammenfassung.

Bestimmung der Schmelz- und Lösungswärme und der spezifischen Wärme des *d*- und meso-Weinsäurediäthylesters.

Berechnung der Hydratationswärmen des *d*- und meso-Weinsäurediäthylesters (Übereinstimmung innerhalb der Versuchsfehler).

Bestimmung der Lösungswärmen und der Ionisationswärmen der *r*-, *d*- und meso-Weinsäure.

Im gasförmigen Zustand stimmen *d*- und meso-Weinsäure und ihre Äthyl- und Methylester im Energieinhalt auf mindestens 1‰ der Verbrennungswärmen überein. Wenn im festen Zustand grössere Unterschiede der Verbrennungswärmen auftreten, ist die verschiedene zwischenmolekulare Bindungsfestigkeit (wie bei *d*-Racem) dafür verantwortlich zu machen. Andere Eigenschaften (Kristallbau, Molvolumen, Löslichkeit, Schmelzpunkte usw.) stehen mit dieser Auffassung in Übereinstimmung.

Zürich, Laborat. f. allgem. u. anal. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule.

Der Energieinhalt der Äthylenoxyd-Dicarbonsäure und ihrer Ionen.

Von

Albert Wassermann.

(Eingegangen am 11. 1. 30.)

Es wird der Energieinhalt der primären und der sekundären Ionen der cis- und trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure in Lösung verglichen. Ferner werden Aussagen über die Gitterkräfte der undissoziierten Säuren gemacht.

Auf Bitte von Herrn Prof. R. KUHN hatte Herr Dr. J. COOPS die Freundlichkeit, im Laboratorium von Herrn Prof. P. E. VERKADE die Verbrennungswärmen der cis- und trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure zu bestimmen[1]). Für die cis-Säure ergab sich ein Wärmewert von 300·1 Cal/Mol, während die molare Verbrennungswärme der trans-Säure 299·4 Cal betrug[2]).

Schmelzpunkte[3]), Löslichkeitseigenschaften[3]), Adsorptionsverhalten[4]) und spezifische Gewichte[5]) deuten darauf hin, dass die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen der trans-Säure grösser sind (dichtere Packung der Moleküle der trans-Säure). Wenn im gasförmigen Zustand die undissoziierte cis-Säure messbar energiereicher ist, so wird die Differenz der Verbrennungswärme sicher kleiner sein als im festen Zustand (2⁰/₀₀).

Die Hydrolyse der Äthylenoxyd-Dicarbonsäure zu den Weinsäuren scheint nach G. WODE[6]) über die Ionen zu verlaufen. Im Hinblick auf eine andere Untersuchung[7]) haben wir den Energieinhalt der isomeren Ionen in wässeriger Lösung miteinander verglichen. Dazu ist ausser der Kenntnis der Verbrennungswärmen wie in den vorangehenden Arbeiten eine Bestimmung der Lösungs- und Ionisationswärmen erforderlich. In Tabelle 1 bringen wir die erhaltenen Resultate.

---

[1]) Beiden Herren sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt. [2]) Näheres siehe im Versuchsteil. [3]) Vgl. die Angaben von R. KUHN und F. EBEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 919. 1925. [4]) Vgl. dazu S. 427. An Kohle, Fasertonerde und meta-Zinnsäure wird die trans-Säure besser adsorbiert als die cis-Verbindung (siehe Tabelle 9). [5]) Die Dichte der trans-Säure wurde bei 20·7° pyknometrisch bestimmt. $d_{\frac{20\cdot 7}{4}} = 1\cdot 732$ (Sperrflüssigkeit Benzin $d_{\frac{20\cdot 7}{4}} = 0\cdot 7039$). Die Dichte der cis-Säure beträgt nach A. REIS und W. SCHNEIDER 1·706 (Z. Krist. **68**, 586. 1928). [6]) G. WODE, Svensk. Kem. Tidskr. **40**, 221. 1928. [7]) Helv. chim. Acta im Druck.

Tabelle 1. Verbrennungswärme, Lösungswärme, erste und zweite Ionisationswärme der cis- und trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure.

	1	2	3	4	5
	Verbrennungswärme in Cal/Mol	Lösungswärme + erste Ionisationswärme in Cal/Mol	Summe	Lösungswärme + erste und zweite Ionisationswärme in Cal/Mol	Summe
cis-Säure . .	300·1	— 4·0	304·1	— 2·93	303·0
trans-Säure .	299·4	— 4·5	303·9	— 3·43	302·8

In Spalte 3 wurde die Summe aus den Zahlen der Spalten 1 und 2 gebildet (Energieinhalt der primären Ionen in wässeriger Lösung). Spalte 5 enthält die Summe der Zahlen aus Spalten 1 und 4 (Energieinhalt der sekundären Ionen). Es ist ersichtlich, dass weder das primäre, noch das sekundäre cis-Ion in wässeriger Lösung messbar energiereicher als das trans-Ion ist.

Um auf gasförmigen Zustand umzurechnen, müssten wir die Hydratationswärmen der Ionen kennen. Nur wenn den cis-Ionen eine grössere Hydratationswärme entspricht, wird die Bildungswärme der gasförmigen cis-Ionen grösser sein, als die Bildungswärme der trans-Ionen[1]). Nun hat sich aber in einigen Fällen herausgestellt, dass der trans-Konfiguration die grössere Hydratationswärme zukommt[2]). Wenn im vorliegenden Falle die Hydratationswärmen nicht übereinstimmen sollten[3]), so werden wir eher erwarten, dass die trans-Ionen stärker hydratisiert sind.

Aus den ersten Dissoziationskonstanten in Wasser und 50%igem Methylalkohol erhält man nach N. Bjerrum und E. Larsson[4]) den elektrischen Anteil der Verteilungskoeffizienten der primären Ionen. In einer vorangehenden Arbeit wurde dargelegt[5]), unter welchen Voraussetzungen man aus diesen Zahlen Schlüsse auf die Hydratationswärme ziehen darf. Aus Spalte 3 der Tabelle 2 ergibt sich Übereinstimmung der $\Delta \log K$-Werte innerhalb der Versuchsfehler. Die Hy-

[1]) Siehe Schema 3 und 4 auf S. 421. [2]) Über die Hydratationswärme der Ionen der Fumar- und Maleinsäure siehe S. 422. Vgl. ferner Anm. 4 auf S. 425. [3]) Wie bei den Weinsäurediäthylestern; siehe die vorangehende Arbeit. [4]) N. Bjerrum und E. Larsson, Z. physikal. Ch. **127**, 358. 1927. E. Larsson, Diss. Lund 1924. [5]) Siehe S. 423.

dratationswärme des primären cis-Ions kann demnach, so wie wir es erwartet haben, nicht bedeutend grösser als die des trans-Ions sein.

Tabelle 2. Die ersten Dissoziationskonstanten der cis- und trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäuren in Wasser und 50 %igem Methylalkohol.

	$-\log K_1$ (Wasser)[1]	$-\log K_1$ (50% Methylalkohol)[2]	$\Delta \log K_1$
cis-Säure . .	2·11	2·97	0·86
trans-Säure . .	2·00	2·91	0·91

Versuchsteil.

Die Darstellung und Reinigung der Präparate zur Bestimmung der Verbrennungswärmen hat Herr Dr. R. Zell ausgeführt[3]). Herr Dr. J. Coops teilte uns die in der Tabelle 3 enthaltenen Bestimmungen mit.

Tabelle 3.

Verbrennungswärmen der Äthylenoxyd-Dicarbonsäuren.

cis-Säure . .	1	2275	2273	
	2	2274	2272	2275
trans-Säure . .	3	2260	2261	
	4	2269	2267	

Die Zahlen stellen die Verbrennungswärmen dar in cal_{15}/g bei konstantem Volumen in Luft gewogen. Spalte 2 und 4 sind Verbrennungen, die nach erneuter Umkristallisation ausgeführt wurden. Wie man sieht, wächst die Verbrennungswärme der trans-Säure um 3 bis 4‰. In die Tabelle 1 wurde für die trans-Säure der Mittelwert aus den beiden Zahlen der Spalte 4 aufgenommen. Er dürfte als Minimalwert aufzufassen sein. Für die cis-Säure wurde der Mittelwert aus den fünf Zahlen der Spalten 1 und 2 gebildet.

[1]) Leitfähigkeitsmessungen von G. Wode, loc. cit. [2]) Elektrometrisch bestimmt bei 20°. Über die Formel zur Berechnung der K_1-Werte starker zweibasischer Carbonsäuren siehe R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 483. 1928. Genaue Angaben über die Berechnung der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten der beiden Äthylenoxyd-Dicarbonsäuren findet man in einer im Druck befindlichen Arbeit der Helv. chim. Acta. [3]) Nach der Vorschrift von R. Kuhn und F. Ebel, loc. cit.

Die zu den anderen hier beschriebenen Messungen verwendeten Präparate wurden frisch dargestellt[1]) und sorgfältig gereinigt. Die Schmelzpunkte entsprachen den Angaben von R. KUHN und F. EBEL.

Trans-Säure: 0·5019 g Säure verbrauchen 0·3044 g *NaOH*[2]). Äquivalentgewicht gefunden 66·06.

Cis-Säure: 1·1980 g Säure verbrauchen 0·7277 g *NaOH*[2]). Äquivalentgewicht gefunden 66·06, berechnet 66·01.

Die in Spalte 4 der Tabelle 1 verzeichneten Summen aus Lösungswärme und Ionisationswärmen ergeben sich aus den in Tabelle 4 und 5 ausgeführten Messungen[3]).

Tabelle 4. Neutralisationswärme der festen cis-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure in 2 Mol *NaOH*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18·53	— 0·008	476	6·59	11·67	227·9	1·2274	0·03878	24·52	24·51
18·69	+ 0·008	530	2·83	4·683	101·4	0·5465	0·01345	24·49	

Tabelle 5. Neutralisationswärme der festen trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure in 2 Mol *NaOH*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18·63	— 0·010	485	6·20	11·54	224·8	1·2356	0·03924	24·00	24·01
18·70	+ 0·003	500	5·90	11·46	230·0	1·2634	0·03907	24·04	
18·69	+ 0·007	544	2·79	4·795	103·4	0·5675	0·01358	24·05	
18·58	+ 0·007	540	2·81	4·659	100·6	0·5439	0·01330	23·98	
18·68	+ 0·008	542	2·72	4·528	98·52	0·5422	0·01300	23·98	

Um die Summe aus Lösungswärme und erster Ionisationswärme zu bestimmen (Spalte 2 der Tabelle 1), muss die Dissoziation des primären Salzes berücksichtigt werden. Bei der trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure wird die Korrektur beträchtliche Grösse annehmen können, wegen des kleinen Quotienten der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten[4]) $\left(\frac{K_1}{K_2} = 17\right)$.

[1]) Nach der Vorschrift von R. KUHN und F. EBEL, loc. cit. [2]) Titer der Lauge siehe S. 438, Tabelle 11. [3]) Die Bedeutung der Zahlen in den einzelnen Spalten entspricht den Tabellen 12 und 13 auf S. 439. [4]) Die Werte der zweiten Dissoziationskonstanten in Wasser (trans-Säure $-\log K_2 = 3{\cdot}22$, cis-Säure $-\log K_2 = 3{\cdot}90$) verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. TH. WAGNER-JAUREGG. Elektrometrische Messungen bei 18°.

Es wurde deshalb folgender Weg eingeschlagen, der unabhängig ist von den Näherungswerten der ersten und zweiten Ionisationswärme und auch von der Grösse der Dissoziationskonstanten.

Schema 1.

Bestimmung von Lösungs- und erster Ionisationswärme zweibasischer Carbonsäuren.

$$
\begin{array}{ccccc}
\overline{HS}\,aq,\ \overline{\overline{S}}\,aq,\ H_2S\,aq & \xleftarrow{\ y\ } & \overline{HS}\,aq & \xrightarrow{\ J_2\ } & \overline{\overline{S}}\,aq \\
\uparrow y & & & & \uparrow \\
\overline{HS}\,aq & & & & J_2 \\
\uparrow \overline{2,3'} & & & & \\
[H_2S] & & \xrightarrow{\ \overline{2,3'}\ } & & \overline{HS}\,aq.
\end{array}
$$

In Schema 1 bedeutet $[H_2S]$ die feste zweibasische Carbonsäure, $\overline{HS}$ aq die verdünnte wässerige Lösung des primären Anions und $\overline{\overline{S}}$ aq die Lösung des sekundären Anions. $\overline{2,3'}$ ist die Summe aus (wahrer) Lösungswärme und erster Ionisationswärme[1]). J_2 ist die zweite Ionisationswärme, so dass $\overline{2,3'}+J_2=\overline{2,3''}$[2]). y ist der mit der Gleichgewichtsdissoziation des primären Anions verbundene thermische Effekt[3]). Unser Ziel ist die Berechnung von $\overline{2,3'}$. Wir haben deshalb zunächst die in Tabelle 6 und 7 verzeichneten Messungen ausgeführt.

Tabelle 6. Neutralisationswärme der festen trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure in 1 Mol $NaOH$.

1	2	3	4	5	6	7	8a	9	10
18·32	— 0·0065	410	3·99	6·466	130·1	1·7352	0·06689	9·898	9·89
18·36	+ 0·001	522	2·78	4·335	90·99	1·2163	0·02606	9·877	

Tabelle 7. Scheinbare zweite Ionisationswärme der trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
18·70	+ 0·176	351	0·01241	0·01258	321·9	1·160	3·483	15·30	15·40	15·4
18·72	+ 0·177	351	0·01241	0·01258	321·9	1·160	3·483	15·38	15·48	

In Tabelle 6 entsprechen die einzelnen Zahlen der Tabelle 15 auf S. 439. Die Messungen in Tabelle 7 beziehen sich auf folgende Reaktion: Anfangszustand 321·9 g einer wässerigen Lösung äquimolarer

[1]) Vgl. die vorangehenden Arbeiten. S. 436, Gleichung (13). [2]) Siehe Schema 4 auf S. 421 und Schema 5 und Gleichung (12) auf S. 436. [3]) Auf S. 443 wurde in Gleichung (19) ein annäherndes Mass für diese Wärmetönung berechnet.

Mengen der Äthylenoxyd-Dicarbonsäure und Natronlauge (Spalte 6) + 3·483 g Natronlauge (Spalte 8). Endzustand 325·4 g einer wässerigen Lösung des sekundären Natriumsalzes der Äthylenoxyd-Dicarbonsäure. Die Wärmetönung wurde ebenso bestimmt wie die in Tabelle 15 auf S. 456 beschriebenen Messungen. Die in Spalte 8 in Gramm verzeichnete Menge Natronlauge[1]) wurde in das dünnwandige Reagensglas eingewogen. Im Calorimetergefäss befand sich die äquimolare Lösung der Lauge und der Säure (321·9 g). Nach erfolgtem Temperaturausgleich wurde der Boden des Reagensglases mit einem Glasstab zertrümmert und die Temperaturerhöhung abgelesen. Der korrigierte Wert befindet sich in Spalte 2. In Spalte 1 der Tabelle 7 ist die Anfangstemperatur des Calorimeters verzeichnet. Der Wasserwert (Spalte 3 in cal/Grad) wurde durch elektrische Aufheizung bestimmt. Die Konzentration der äquimolaren Säure-Laugelösung ist in Mol/1000 g-Lösung in Spalte 5 angegeben. In Spalte 7 steht die Konzentration der in Spalte 8 angegebenen Menge Natronlauge, ebenfalls in Mol/1000 g Lösung. In Spalte 4 findet man die Konzentration des durch die Reaktion entstandenen Dinatriumsalzes in Mol/1000 g Lösung, und in Spalte 9 die gemessene Wärmetönung in Cal/Mol. In Spalte 10 wurde die Verdünnungswärme der Natronlauge in dem aus Spalte 7 und Spalte 4 ersichtlichen Konzentrationsintervall berücksichtigt[2]) und der Wert aus Spalte 9 entsprechend korrigiert. In Spalte 11 ist der Mittelwert der beiden Bestimmungen angeführt, der mit der Dissoziationswärme des Wassers[3]) die Zahl $J_2 + y$ ergibt.

Nach Schema 1 kann $\overline{2,3'}$ aus den Messungen der Tabellen 5, 6 und 7 wie folgt berechnet werden:

$$\overline{2,3'} + J_2 = -\ 3{\cdot}4 \text{ Cal/Mol} \quad (1)$$

(berechnet aus den Messungen der Tabelle 5),

$$\overline{2,3'} + y = -\ 3{\cdot}9 \text{ Cal/Mol} \quad (2)$$

(berechnet aus den Messungen der Tabelle 6),

$$J_2 + y = +\ 1{\cdot}7 \text{ Cal/Mol} \quad (3)$$

(berechnet aus den Messungen der Tabelle 7).

Wir haben also drei Gleichungen mit drei Unbekannten; die Lösung ergibt die Werte: $y = +\ 0{\cdot}6$ Cal/Mol, $J_2 = +\ 1{\cdot}1$ Cal/Mol, $\overline{2,3'} = -\ 4{\cdot}5$ Cal/Mol.

[1]) Der Titer der Lauge wurde wie auf S. 437 beschrieben gegen reinste Benzoesäure gestellt. Mittelwert aus vier Bestimmungen. [2]) Nach den Messungen von T. W. Richards und F. T. Gucker (J. Am. chem. Soc. 51, 712. 1929). [3]) Vgl. Tabelle 10 auf S. 437.

Auf diese Weise wurde der in Spalte 2 der Tabelle 1 verzeichnete Wert für die trans-Säure berechnet. Die erste Ionisationswärme der trans-Säure kann nach der auf S. 443 abgeleiteten Gleichung (19) erhalten werden, da der Quotient der Dissoziationskonstanten bekannt ist. Es ergibt sich $J_1 \sim +0{\cdot}5$ Cal/Mol.

Um die Summe aus Lösungs- und erster Ionisationswärme für die cis-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure zu berechnen, haben wir die Messungen der Tabelle 8 ausgeführt. Die Zahlen in den einzelnen Spalten haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 7.

Tabelle 8. Scheinbare zweite Ionisationswärme der cis-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
18·61	+ 0·170	349	0·01259	0·01273	317·9	1·160	3·490	14·60	14·70	14·8
18·65	+ 0·172	349	0·01259	0·01273	317·9	1·160	3·490	14·82	14·92	

Aus Spalte 11 der Tabelle 8 ergibt sich:

$$J_2 + y = +1{\cdot}1 \text{ Cal/Mol.} \tag{4}$$

Aus Tabelle 4 erhält man

$$\overline{2, 3'} + J_2 = -\ 2{\cdot}9 \text{ Cal/Mol.} \tag{5}$$

Daraus folgt

$$\overline{2, 3'} - y = -\ 4{\cdot}0 \text{ Cal/Mol.} \tag{6}$$

Die vermutliche Grösse von y in (6) ergibt sich aus Gleichung (19) auf S. 443. Da $\frac{K_1}{K_2} = 78$[1]) und $1 - \frac{b\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}{b + b\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}} = 0{\cdot}09$, so wäre $y = 0{\cdot}06$ Cal/Mol, wenn wir in erster Näherung wie bei der trans-Säure $(-J_1 + J_2) \sim +0{\cdot}5$ Cal/Mol setzen. Damit $y = 0{\cdot}3$ Cal/Mol wird ($= 1\text{‰}$ der Verbrennungswärme der festen Säure), müsste J_1 entweder $+4$ Cal/Mol oder -2 Cal/Mol werden. Wir können also für die cis-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure die Summe aus (wahrer) Lösungswärme und erster Ionisationswärme (Spalte 2 der Tabelle 1) $= -\ 4{\cdot}0$ Cal/Mol setzen mit einer Unsicherheit, die sicher kleiner als 0·3 Cal/Mol ist. In Wirklichkeit dürfte der Fehler nicht grösser sein als $\pm 0{\cdot}1$ Cal/Mol.

[1]) $-\log K_1 = 2{\cdot}01$, elektrometrische Messung von Herrn Dr. Th. Wagner-Jauregg, vgl. Anm. 4, S. 465.

Aus der folgenden Tabelle 9 ist die Adsorbierbarkeit der isomeren Säuren an drei verschiedenen Adsorbentien ersichtlich. Je 100 cm[3] einer wässerigen Lösung wurden bei 16° bis zur Einstellung des Gleichgewichts geschüttelt. Nach dem Abzentrifugieren des Adsorbats wurde eine Gehaltsbestimmung mit $^1/_{45}$ norm. Natronlauge ausgeführt.

Tabelle 9. Adsorptionsverhalten der cis- und trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäure.

Adsorbens	g Adsorbens pro 100 cm³ Lösung	Konzentration der Lösung in Mol/Liter vor der Adsorption	% trans-Säure adsorbiert	% cis-Säure adsorbiert
Tierkohle (Merck)	1·02	0·0429	35·5	26·5
Fasertonerde (Merck)	0·199	0·00932	5·4	1·3
meta-Zinnsäure (Siegfried)	0·608	0·00932	7·4	4·7

Zusammenfassung.

In verdünnter wässeriger Lösung stimmen die Ionen der cis- und trans-Äthylenoxyd-Dicarbonsäuren in ihrem Energieinhalt überein. Aus Dissoziationsmessungen folgt, dass dem primären cis-Ion keine grössere Hydratationswärme entsprechen kann als dem primären trans-Ion. Der grössere Energieinhalt der festen cis-Säure ist ganz oder zum Teil auf geringere zwischenmolekulare Bindungsfestigkeiten zurückzuführen (Dichten, Schmelzpunkte, Adsorptionsverhalten, Löslichkeiten).

Zürich, Laborat. f. allgem. u. anal. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule.

Bücherschau.

Einführung in die Wellenmechanik, von Prof. Dr. J. Frenkel. VIII und 317 Seiten mit 10 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1929. Preis M. 26.—; geb. M. 27.60.

Eine Einführung in die Quantenmechanik, welche, wie der Autor im Vorwort über dieses Buch sagt, sich die Aufgabe stellt, die „sehr einfachen Dinge, die das Wesentliche der neuen Mikrophysik bilden, in möglichst einfacher Form darzustellen", dürfte einem verbreiteten Bedürfnis eines grossen Kreises von Naturwissenschaftlern und besonders der Chemiker nachkommen.

Das vorliegende Buch ist jedoch eine mehr akademisch gehaltene Darstellung der Quantenmechanik. Spezielle Probleme sind hier nicht dazu da, die allgemeinen Entwicklungen als illustrierende Beispiele ständig zu begleiten; sie werden vielmehr reinlich abgesondert erst im letzten Teil des Buches behandelt. Der Aufbau der Theorie vollzieht sich daher weniger unter dem Zwang physikalischer Fragestellungen, statt dessen muss die Analogie zwischen Licht und Materie — also ein ausgesprochen heuristisches Forschungsprinzip — einen Begründungszusammenhang zwischen den verschiedenen Formen der quantenmechanischen Grundgleichungen und ihrer Interpretation hervorzaubern. Diese Methode erweist sich als besonders tragkräftig, wo sie die Diracschen Spingleichungen in Gefolgschaft der Maxwellschen Gleichungen entwickelt, wohl vorzugsweise deshalb, weil diese Analogie höchst fragwürdig und jedenfalls völlig formaler Natur ist, so dass ein Eingehen auf physikalische Zusammenhänge überflüssig erscheint. Schade, dass der Autor es sich versagt hat, die Diracsche Theorie der spontanen Emission als Abschluss dieser Gedankengänge zu bringen, wodurch erst die Interpretation der quantenmechanischen Grössen in ihrer Bedeutung für die Strahlungserscheinungen voll gerechtfertigt wird. Die an dieser Stelle gebrachten spekulativen Überlegungen über die Form des Energiestromvektors des Atoms dürften wohl wenig Beifall finden.

Der Chemiker speziell wird es sehr bedauern, dass er in diesem Buche die Behandlung der ihn vor allem interessierenden quantenmechanischen Methoden, die zur Bezwingung der Mehrelektronenprobleme geführt haben, in einer Form vorfindet, welche von dem Ideal der „möglichst einfachen Form der Darstellung" besonders weit entfernt ist. Die Darstellung schliesst sich eng an die grundlegende Arbeit von Heisenberg (Z. Physik **41**), welche als ein kühner Vorstoss in damals noch unbekanntes Neuland zu betrachten ist, aber als solcher noch mit unbeholfenen, provisorischen mathematischen Methoden zum Ziel zu gelangen suchte. Ihre sehr komplizierten Ansätze eignen sich umso weniger für eine lehrbuchartige Darstellung, als sie nicht zu einer übersichtlichen Entwirrung dieses ganzen Problemkreises geführt haben. Der betreffende Abschnitt ist für jeden unbefangenen Leser sehr schwer zu verstehen und teilweise ganz irreführend, die Behandlung des Dreikörperproblems direkt unrichtig; wie zwangsläufig sich auf dieser Bahn unzutreffende Vorstellungen entwickeln müssen, hat der Verfasser kürzlich selbst (Physikal. Ztschr. **30**, 716. 1929) bekundet. Die grundlegenden Arbeiten von Wigner (Z. Physik **40** und später), welche diese Fragen in ebenso klarer wie abschliessender Weise beantwortet haben, sind in dem Buche an keiner Stelle auch nur namentlich angeführt.

Unter den Anwendungen, welche hauptsächlich im letzten Abschnitt behandelt werden, nennen wir ausser der ausführlichen Untersuchung des Wasserstoffatoms, des *He* und des H_2 die Theorien des Compton-Effekts, des Photoeffekts, der Dispersion und des Stosses, sowie der spontanen Ionisation (Auger-Effekt), homöopolare und heteropolare Moleküle.

Der Kenner der Quantenmechanik wird dem Buche mit seiner ausgesprochenen Freude an formalen Zusammenhängen manche Anregung verdanken. Wer jedoch von dieser Einführung erhofft, einen methodischen Führer in die abstrakte Gedankenwelt der Quantenmechanik zu finden, welcher, ohne gleich alle historischen Umwege der Forschung beschreiten zu müssen, doch wenigstens eine Ahnung von der inneren Notwendigkeit dieser ganzen Gedankenentwicklung vermitteln sollte, wer die Zwangsläufigkeit physikalischer Fragestellungen und ihrer Ansprüche nicht gegen kühne, wenn auch zweifelhafte, formale Analogien einzutauschen bereit ist, der dürfte wohl von dem Studium des Buches nicht ganz befriedigt werden.

F. London.

Die chemische Emissions-Spektralanalyse, Grundlagen und Methoden von Walther Gerlach und Eugen Schweitzer. VI + 120 Seiten mit 53 Figuren im Text. Leopold Voss, Leipzig 1930. Preis kart. M. 12.60.

Erst in den letzten Jahren hat die Spektralanalyse eine allgemeinere Bedeutung in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse erlangt. Zwar wurde sie seit mehr als 50 Jahren zum Nachweis von Alkalien und Erdalkalien, und zur Identifizierung von Gasen in Entladungsröhren benutzt, doch waren dies Spezialfälle. Das änderte sich, nachdem de Gramont auf die Methode der letzten Linien hingewiesen, und nachdem diese Methode durch die systematischen Arbeiten des Genannten und einer ganzen Reihe anderer Forscher, unter denen die Verfasser dieses Buches mit an erster Stelle stehen, eine Präzision und Einfachheit erlangt hat, dass sie in gewissen Fällen, z. B. beim Nachweis kleinster Verunreinigungen in Metallen der chemischen Analyse, nicht nur gleichwertig, sondern bisweilen sogar überlegen ist. Seit dieser Zeit wird auch in technischen Betrieben, vorläufig freilich noch vereinzelt, die Spektralanalyse neben der chemischen zur regelmässigen Materialkontrolle benutzt. Die Hauptschwierigkeit, die der weiteren Verbreitung der Spektralanalyse bisher entgegenstand, war das Fehlen eines Lehrbuches für dieses Gebiet, so dass der Techniker, der diese Analysen einführen wollte, auf die Originalarbeiten zurückgehen musste, wozu ihm meist die nötige Zeit und oft auch die einschlägige Literatur fehlte. Diese Schwierigkeit ist nun beseitigt. An der Hand des vorliegenden Büchleins, zusammen mit dem kürzlich erschienenen „Atlas der letzten Linien" von Löwe, kann die Ausführung technischer Spektralanalysen keine grossen Schwierigkeiten mehr machen. Dem Referenten scheint es daher auch an der Zeit, dass diese Methoden in das chemische oder physikalisch-chemische Praktikum der Universitäten und technischen Hochschulen aufgenommen werden.

Das Buch ist flüssig und leicht verständlich geschrieben und enthält eingehende Angaben über die zur Ausführung der Spektralanalyse erforderlichen Apparate, den Gang der Untersuchung, die dabei gemachten praktischen Laboratoriumserfahrungen usw. Inhalt wie Ausstattung lassen nichts zu wünschen übrig. Das Buch kann daher warm empfohlen werden.

Riesenfeld.

Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie, von Georg Grube. Zweite wesentlich erweiterte Auflage. XII + 495 Seiten mit 165 Figuren. Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig 1930. Preis geh. M. 28.—, geb. M. 30.—.

Der Verfasser hatte ursprünglich die Absicht, ein Lehrbuch der Elektrochemie in zwei Bänden zu schreiben. Der erste Band, der die wässerigen Lösungen behandelte, erschien 1922. Den zweiten Band, der die Elektrochemie der Schmelzflüsse und Gase behandeln sollte, herauszubringen, war der Verfasser durch Berufspflichten verhindert. Nachdem in der Zwischenzeit der erste Band vergriffen ist, entschloss er sich bei der Ausgabe der zweiten Auflage dazu, beide Bände zu einem einzigen zusammenzuschweissen, und hat damit ein Lehrbuch geschaffen, das eine von Schülern und Lehrern der Elektrochemie immer wieder schmerzlich empfundene Lücke ausfüllt. Wir besitzen zwar viele gute Werke über Teilgebiete dieser Wissenschaft, aber es fehlte bis zum heutigen Tage „das Lehrbuch", das das Gesamtgebiet der theoretischen und angewandten Elektrochemie in kurzer, aber dabei doch hinreichend ausführlicher Weise zur Darstellung bringt. Dass dieses Ziel im vorliegenden Werke erreicht ist, dafür bürgt die gute Erfahrung, die Hochschule und Studierende mit dem vor 8 Jahren erschienenen ersten Band der Grundzüge gemacht haben, der in dieser Zeitschrift eingehend besprochen wurde (**103**, 505. 1923). Der Referent kann sich daher darauf beschränken, hinzuzufügen, dass die neu aufgenommenen Kapitel über Schmelzelektrolyse und Elektrolyse der Gase die gleiche, sorgfältige Durcharbeitung und Klarheit der Darstellung zeigen, wie die schon bekannten Teile dieses Werkes. Der Verfasser hat nicht versäumt, die Fortschritte der letzten Jahre aufzunehmen. Einige Literaturhinweise in Fussnoten und ein ausführliches Literaturverzeichnis am Schluss des Werkes weisen den Leser, der sich mit einem besonderen Gebiet näher beschäftigen will, auf ausführlichere Zusammenstellungen und die wichtigsten Originalarbeiten hin. Das Werk ist reichlich und gut mit Tabellen und Illustrationen ausgestattet. Letztere geben keine unnötig komplizierten Konstruktionszeichnungen oder unübersichtliche Photographien der technischen Apparaturen, sondern weisen, was für den Studierenden besonders wertvoll ist, in wenigen Strichen auf die prinzipiellen Punkte der Anordnung hin. Das Gleichgewicht zwischen theoretischen Darstellungen und technischen Hinweisen ist gut gewahrt, so dass das Werk in jeder Hinsicht warm empfohlen werden kann. *Riesenfeld.*

The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, by C. N. Hinshelwood. Second edition. 266 Seiten. Clarendon Press, Oxford 1929. Preis 12 s 6 d.

Die neue englische Ausgabe hat der Entwicklung seit 1926 Rechnung getragen. Dementsprechend sind die Kapitel über Aktivierungsenergie und über monomolekulare Reaktionen völlig umgearbeitet worden und ein neues Kapitel über Kettenreaktionen ist eingefügt. An manchen Stellen wäre allerdings eine noch vollständigere Darstellung unseres Wissens über die Elementarvorgänge erwünscht. Trotzdem gibt das Buch in seiner neuen Form im ganzen eine vorbildliche Übersicht über die Gesetze des Reaktionsverlaufs nach dem Stand unserer heutigen Kenntnisse, und ist als Lehrbuch der chemischen Kinetik wärmstens zu empfehlen.

G. Kornfeld.

Sachregister zu Band 142—146.

Jahreszahlen.

1929: Band 142 bis 145. 1930: Band 146.

Autorenregister zu Band 142—146.

Jahreszahlen.

1929: Band 142 bis 145. 1930: Band 146.

(R.) bedeutet Buchreferat.